

**Einflüsse von α - und β -Alkylgruppen auf die Um-
lagerung von Allylcarbinyl-Grignardverbindungen:
Ein stabiles, primäres Cyclopropylcarbinyl-Anion**

von
Paul Güthlein
aus
Bamberg

**Einflüsse von α - und β -Alkylgruppen auf die Um-
lagerung von Allylcarbinyl-Grignardverbindungen:
Ein stabiles, primäres Cyclopropylcarbinyl-Anion**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Paul Güthlein

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 23.5.1973

Dekan:

Prof. Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter:

Wiss. Rat Dr. A. Maercker

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Maercker, bin ich für das Thema dieser Arbeit und für seine verständnisvolle Anleitung zur wissenschaftlichen Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. G. Hesse und der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die großzügige finanzielle Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Meinen Kollegen danke ich herzlich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1970 bis März 1973 am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Meinen Eltern

Ich widme Ihnen diese Zeilen, die ich mit großer Freude
schreiben darf, da ich mich Ihnen so sehr verbunden fühle.
Ihre Liebe und Fürsorge haben mich zu dem gemacht, was ich heute bin.
Für immer dankbar bleibe ich Ihnen.

Am 1. März 1924

Meine Eltern, die ich so sehr liebe, habe ich mit großer Freude
dieses Buch gewidmet, das ich mit großer Freude
schreiben darf, da ich mich Ihnen so sehr verbunden fühle.
Ihre Liebe und Fürsorge haben mich zu dem gemacht, was ich heute bin.
Für immer dankbar bleibe ich Ihnen.

**Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet**

Am 1. März 1924

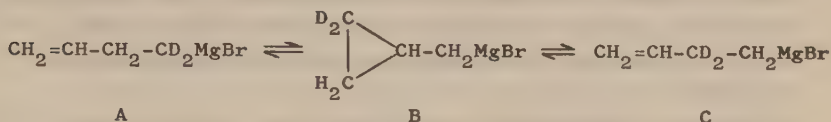
Am 1. März 1924

Am 1. März 1924

Am 1. März 1924

Zusammenfassung

Bekanntlich wandert bei der Umlagerung von Allylcarbinyl-Grignardverbindungen A das markierte α -Kohlenstoffatom in die β -Stellung C. Dabei vermutet man eine Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung B als Zwischenstufe:



Bisher war es jedoch nie gelungen, diese Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung im Gleichgewicht mit den offenkettigen Verbindungen nachzuweisen.

Auf Grund theoretischer Überlegungen sollten Methylsubstituenten in α - und β -Stellung der offenkettigen Grignardverbindungen I und III sowohl den Enthalpie- als auch den Entropieunterschied zur cyclischen Grignardverbindung II derartig verändern, daß die cyclische Verbindung II gegenüber den offenkettigen I und III in zunehmendem Maße begünstigt wird.



III

- a: $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$;
- b: $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$;
- c: $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$;
- $\text{X}=\text{MgCl}$, MgBr .

Die Erniedrigung des Enthalpieunterschiedes beruht auf der stabilisierenden Wirkung von zwei, drei bzw. vier Methylgruppen am Dreiring ("gem.-Dialkyl-Effekt") der Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung II. Andererseits werden die offenkettigen Grignardverbindungen I und III

durch den induktiven und mesomeren Effekt der Methylsubstituenten am α -C-Atom gegenüber der unsubstituierten, primären Grignardverbindung A stark destabilisiert.

Bei der Umsetzung der Cyclopropylcarbinylbromide IIb (X=Br) und IIc (X=Br) mit Magnesium in Diäthyläther und Tetrahydrofuran erhielt man die gleichen Reaktionsprodukte wie bei den entsprechenden Umsetzungen der Allylcarbinylbromide Ib (X=Br) und Ic (X=Br): Weder die cyclische, primäre Grignardverbindung IIb (X=MgBr) bzw. IIc (X=MgBr), noch die offenkettigen Grignardverbindungen Ib/IIIb bzw. Ic=IIIc (X=MgBr) waren nachweisbar. Statt dessen war ein Gemisch aus den Disproportionierungsprodukten der Radikale Ib (X=•) bzw. Ic (X=•) entstanden. Die aus den cyclischen Bromiden IIb (X=Br) und IIc (X=Br) - wie bei jeder Grignardbildung - primär entstandenen Cyclopropylcarbinyl-Radikale IIb (X=•) und IIc (X=•) mußten sich demnach spontan in die stabileren offenkettigen tertiären Radikale Ib (X=•) und Ic (X=•) umgelagert haben, noch bevor eine Weiterreaktion mit $^{\bullet}\text{MgBr}$ zur Grignardverbindung IIb (X=MgBr) und IIc (X=MgBr) eintreten konnte.

Erst mit der Verwendung der Chloride I (X=Cl) und II (X=Cl) konnten diese Nebenreaktionen eingeschränkt und die metallorganischen Verbindungen erhalten werden. Diese Untersuchungen wurden in Tetrahydrofuran durchgeführt.

Im Gleichgewicht $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIIa}$ (X=MgCl) war die tertiäre Grignardverbindung Ia (X=MgCl) bei Raumtemperatur tagelang beständig; erst bei erhöhter Temperatur (70°: Halbwertszeit ca. 30 Stunden) lagerte sie sich erwartungsgemäß in die stabilere primäre offenkettige Grignardverbindung IIIa (X=MgCl) um; im Gleichgewicht war der Anteil an Ia (X=MgCl) äußerst gering (<0,01%). Wie man nachweisen konnte, lag auch die cyclische Grignardverbindung IIa (X=MgCl) im Gleichgewicht $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIIa}$ (X=MgCl) in meßbarer Menge (ca.

0,07%) vor. Der "gem.-Dialkyl-Effekt" der beiden geminalen Methylgruppen im Dreiring der Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung IIa ($X=MgCl$) hatte aber nicht ausgereicht, das Gleichgewicht zwischen den beiden primären Grignardverbindungen $IIa \rightleftharpoons IIIa$ ($X=MgCl$) nach links zu verschieben. Wie aus den Gleichgewichtsmessungen hervorgeht, sollte IIa ($X=MgCl$) jedoch stabiler sein als die tertiäre, offenkettige Ausgangsverbindung Ia ($X=MgCl$).

Überraschenderweise lagerte sich die offenkettige Grignardverbindung Ic ($X=MgCl$) bereits bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. sechs Stunden in die cyclische Verbindung IIc ($X=MgCl$) um; im eingestellten Gleichgewicht $Ic \rightleftharpoons IIc$ ($X=MgCl$) lag die cyclische Verbindung IIc ($X=MgCl$) zu über 99,9% vor. Durch die Einführung der vier Methylgruppen war es zum ersten Mal geglückt, eine stabile, primäre Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung darzustellen. Die Existenz dieser Verbindung ist somit ein Beweis für das Auftreten einer Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung als Zwischenstufe der Allylcarbinylumlagerung $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$.

Dieses Ergebnis war im untersuchten Konzentrationsbereich (0,04-0,40 Mol Grignardverbindung pro Liter Tetrahydrofuran) unabhängig von den Solvatationsbedingungen: So hatten beispielsweise Zusätze von Luftsauerstoff, Wasser oder etwa Äthylmagnesiumchlorid keinen ersichtlichen gleichgewichtsverschiebenden Einfluß. Allerdings erhielt man durch den - in seiner Ursache noch ungeklärten - störenden Einfluß von überschüssigem Chlorid Ic ($X=Cl$) stark schwankende Werte für den Anteil an offenkettiger Grignardverbindung Ic ($X=MgCl$) im Gleichgewicht $Ic \rightleftharpoons IIc$ ($X=MgCl$).

Die Gleichgewichte $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$ ($X=MgCl$) wurden NMR-spektroskopisch analysiert. Durch die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte (Carbonsäuremethylester) erhielt man recht genaue Gleichgewichtswerte. Die Darstellung der verschiedenen Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen wird beschrieben.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

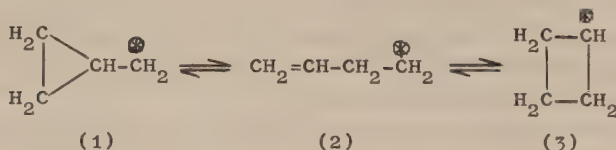
	Seite
Einleitung	1
1.1. Umlagerungen über Carbonium-Ionen	1
1.2. Umlagerungen über radikalische Zwischenstufen	3
1.3. Umlagerungen über Carbanionen	4
2. Theoretische Überlegungen zur Problemstellung der Arbeit	8
3. Darstellung der Ausgangsverbindungen	19
3.1. Darstellung von 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinylbromid und der 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylhalogenide (Chlorid, Bromid)	19
3.2. Darstellung von 2-Brom-2,3-dimethyl-4-penten und 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-4-penten	24
3.3. Darstellung von 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinylchlorid	29
3.4. Darstellung von 2-Chlor-2-methyl-4-penten	31
4. Allgemeines zu den Untersuchungsmethoden	31
4.1. NMR-spektroskopische Identifizierung der Grignardverbindungen	31
4.2. Möglichkeiten gaschromatographischer Analysen	32
5.1. Grignardreaktionen der Ausgangsverbindungen: Bromide	36
5.2. Interpretation der Ergebnisse	40
6.1. Grignardreaktionen der Ausgangsverbindungen: Chloride (2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylchlorid, 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-4-penten)	44
6.2. Das Gleichgewicht 2,3,3-Trimethyl-4-pentenyl-2-magnesiumchlorid $\rightleftharpoons$ 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylmagnesiumchlorid	48

	Seite
6.3. Weitere Variationen der Solvatationsverhältnisse	55
6.4. Störungsmöglichkeiten bei der Gleichgewichtseinstellung	60
6.5. Zusammenfassung der Ergebnisse	64
7. Grignardreaktionen der Ausgangsverbindungen: Chloride (2,2-Dimethylcyclopropylcarbinylchlorid, 2-Chlor-2-methyl-4-penten)	65
8. Experimenteller Teil	73
Literaturverzeichnis	103

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Die wechselseitigen Umlagerungen zwischen Allylcarbinyl-, Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyl-Ionen und Radikalen werden seit ungefähr zwanzig Jahren näher untersucht:



Die wichtigsten bekannten Grundlagen und Forschungsergebnisse dieser Umlagerungen sollen zunächst herausgestellt werden. Daran anknüpfend soll zur speziellen Aufgabe hingeführt werden, deren Durchführung und Ergebnisse in den darauffolgenden Kapiteln beschrieben werden.

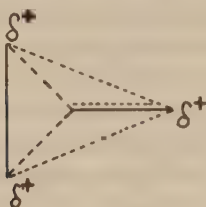
Obige Umlagerungen (1) $\rightleftharpoons$ (2) $\rightleftharpoons$ (3) können über kationische, anionische, radikalische oder carbenoide Zwischenstufen verlaufen¹⁾. Die Zusammensetzung der Endprodukte wird durch die Verschiedenheit der Reaktionsmechanismen entscheidend bestimmt, so daß man folgende Einteilung treffen kann:

1.1. Umlagerungen über Carbonium-Ionen^{2,3)}

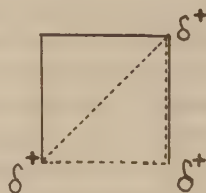
Ausgehend von Cyclopropylcarbinyl- (1) und Cyclobutyl-Derivaten (3) erhält man unter Gleichgewichtsbedingungen bei kationischem Mechanismus in nucleophilen Lösungsmitteln die um etwa 10 kcal/Mol stabileren Allylcarbinyl-Verbindungen (2); unter kinetischer Kontrolle dagegen liefern Allylcarbinyl-Verbindungen (2) auch Cyclopropylcarbinyl- (1) und Cyclobutyl-Derivate (3).

Für die vorliegende Arbeit ist dies für die Darstellung der offenkettigen und cyclischen Ausgangsverbindungen von Bedeutung. So erhält man unter thermodynamischer Kontrolle aus Cyclopropylcarbinolen und PBr_3 bzw. PCl_3 offenkettige Halogenide, unter kinetischer Kontrolle ein Gemisch aus offenkettigen und cyclischen Halogeniden. In den letzten Jahren wurden bei tieferen Temperaturen stabile Cyclopropylcarbinyl-Kationen in superaciden Medien direkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen^{2c,4)}. In anderen Untersuchungen^{3,5)} fand man jedoch nur noch umgelagerte, offenkettige Produkte.

In der Literatur werden zwei verschiedene Strukturmöglichkeiten für diese ionische Zwischenverbindungen vorgeschlagen. Die eine Seite³⁻⁷⁾ plädiert für eine symmetrische ("bisected") Form (4), die andere für ein unsymmetrisches "Bicyclobutonium-Ion" (5)⁸⁻¹⁸⁾:



(4)



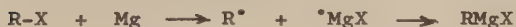
(5)

Wie kürzlich Olah und Mitarbeiter zeigen konnten¹⁸⁾, besitzt nur das primäre Cyclopropylcarbinyl-Kation nicht-klassischen Charakter ("Bicyclobutonium-Ion"). In Cyclopropylcarbinyl-Kationen mit einer oder zwei Methylgruppen am α -Kohlenstoffatom bleibt dagegen der Charakter eines dreibindigen Ions erhalten, wenn auch die positive Ladung erheblich über den Cyclopropanring delokalisiert ist.

1.2. Umlagerungen über radikalische Zwischenstufen

Die Umlagerungen verschieden substituierter Allylcarbinyl-Radikale (2)[$\text{C}^\bullet = \text{C}$]¹⁹⁻²¹ verlaufen ausschließlich über Cyclopropylcarbinyl-Radikale (1)[$\text{C}^\bullet = \text{C}$]. Über die Möglichkeit eines Ringschlusses zum Cyclopropylcarbinyl-Radikal (1)[$\text{C}^\bullet = \text{C}$] liegt jedoch nur wenig experimentelles Material vor, und für das Auftreten eines Cyclobutyl-Radikals (3)[$\text{C}^\bullet = \text{C}$] im Gleichgewicht gibt es bis jetzt keinen Hinweis. Eine Reihe von Cyclopropylcarbinyl-Radikalen (2)[$\text{C}^\bullet = \text{C}$] wurde auf verschiedenem Weg erzeugt^{21,22}), wobei leicht Öffnung des Cyclopropanrings eintrat. Diese Versuche zeigten, daß Cyclopropylcarbinyl-Radikale (2)[$\text{C}^\bullet = \text{C}$] in Übereinstimmung mit den M.O.-Berechnungen von Howden und Roberts²³) keinen nichtklassischen Charakter besitzen.

Bei der Umsetzung von Alkylchloriden bzw. -bromiden mit Magnesium in ätherischem Lösungsmittel treten immer radikalische Zwischenstufen auf:



Dies gilt auch für die Bildung von Grignardverbindungen aus Cyclopropylcarbinyl- und Allylcarbinyl-Halogeniden mit Magnesium²⁴). Diese Tatsache ist für vorliegende Arbeit wichtig: Auf diese Weise kann nämlich bereits bei der Darstellung einer magnesiumorganischen Verbindung radikalisches Umlagerungsprodukt entstehen. So sollte bei carbanionischen Allylcarbinyl-Umlagerungen immer darauf geachtet werden, ob die entstandenen Umlagerungsprodukte eventuell radikalisch schon bei der Darstellung der metallorganischen Verbindung entstanden sind.

1.3. Umlagerungen über Carbanionen²⁵⁾

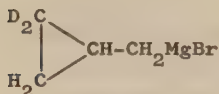
Allylcarbinyl-Umlagerungen, die über einen carbanionischen Mechanismus verlaufen, wurden von Roberts und Mitarbeitern²⁶⁾ entdeckt. Dabei lagert Allylcarbinylmagnesiumbromid-[1,1-d₂] (6) mit einer Halbwertszeit von 30 h bei 27° um, so daß die Markierung von der α-Stellung in die β-Stellung wandert:



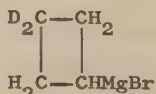
(6)

(7)

Im Gleichgewicht liegen beide Verbindungen (6) und (7) in etwa gleichen Mengen vor. Der Verlauf der Umlagerung über eine Cyclopropylcarbinyl-Verbindung (8) und das Vorhandensein dieser Verbindung oder auch einer Cyclobutyl-Verbindung (9) im Gleichgewicht wäre zwar denkbar; doch konnte keine von beiden spektroskopisch nachgewiesen werden, noch erhielt man durch Hydrolyse oder Carboxylierung cyclische Produkte^{26,27)}.

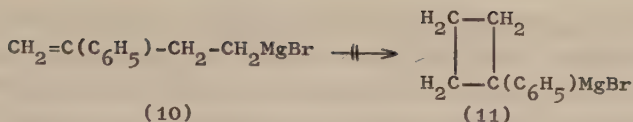


(8)

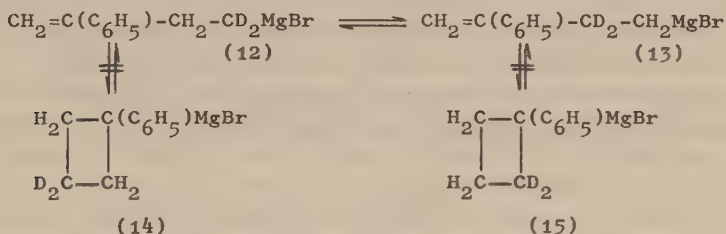


(9)

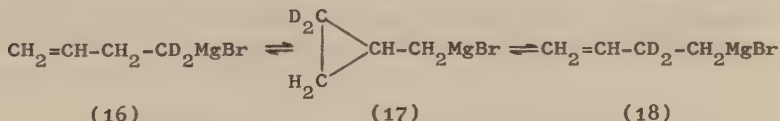
Die Bildung eines Cyclobutyl-Anions (oder -Radikals) aus dem betreffenden Allylcarbinyl-Derivat wurde nie beobachtet. Die C-1 - C-4 Wechselwirkung muß in beiden Fällen zur Destabilisierung führen, im Gegensatz zu den entsprechenden Kationen²³⁾. Selbst 3-Phenyl-3-butenylmagnesiumbromid (10) reagiert nicht zu 1-Phenylcyclobutylmagnesiumbromid (11), das durch Mesomerie-Effekte besonders stabilisiert sein sollte²⁷⁾.



Andererseits ist bereits das unsubstituierte Cyclobutylmagnesiumbromid eine stabile Verbindung²⁴⁾. Maercker und Weber²⁸⁾ konnten sogar zeigen, daß nicht einmal minimale Mengen an Cyclobutyl-Anionen im Gleichgewicht mit Allylcarbinyl-Anionen vorliegen: Die von ihnen aus 4-Brom-2-phenyl-1-buten-[4,4-d₂] und Magnesium dargestellte Grignardverbindung (12) lagert bei 100° unter Wanderung der Markierung in die β-Stellung (13) um, ohne daß eine durch eine Phenylgruppe in α-Stellung stabilisierte Cyclobutyl-Zwischenstufe (14) oder (15) auftritt:

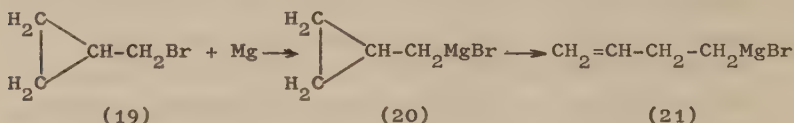


Obwohl der direkte Nachweis fehlt, wird heute allgemein bei der wechselseitigen Umlagerung der α- und β-deuterierten Allylcarbinyl-Grignardverbindungen (16) und (18) eine Cyclopropylcarbinyl-Zwischenstufe (17) angenommen:

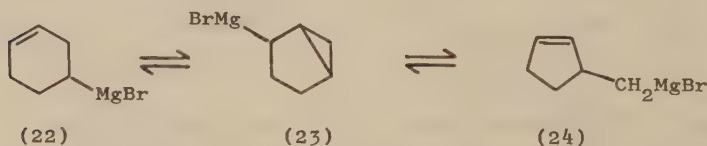


Diese hypothetische cyclische Grignardverbindung (17) muß sehr instabil sein, wie theoretische Betrachtungen und experimentelle Ergebnisse zeigen. Die Energiedifferenz

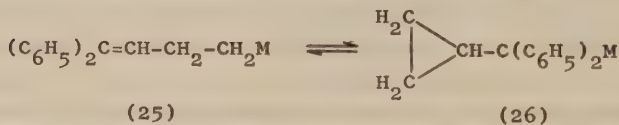
zwischen (16) und (17) wurde auf 8 kcal/Mol geschätzt²⁴⁾. Wird Cyclopropylcarbinylbromid (19) mit Magnesium umgesetzt, so erhält man nur die offenkettige Allylcarbinyl-Verbindung (21)¹⁰⁾. Nur bei tiefen Temperaturen und durch Hydrolyse "in situ" läßt sich (20) teilweise abfangen. Bei -24° erfolgt die Umlagerung von (20) in die Allylcarbinyl-Grignardverbindung (21) mit einer Halbwertszeit von ca. 2 h²⁴⁾.



Auch im folgenden Gleichgewicht (22) $\rightleftharpoons$ (24), das von Maercker und Geuß²⁹⁾ untersucht wurde, konnte die bicyclische Zwischenstufe (23), ein kombiniertes Cyclopentyl- und Cyclopropylcarbinyl-Anion, im Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden. Markierungsexperimente zeigten jedoch, daß diese Zwischenstufe durchlaufen wird.



Maercker und Roberts³⁰⁾ gelang es erstmals, ein bei Raumtemperatur stabiles Cyclopropylcarbinyl-Anion (26) darzustellen. Sie ersetzen die beiden Vinylwasserstoffe in 4-Stellung zum Metall durch Phenylgruppen (25):



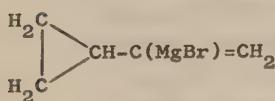
M = MgBr, Li, Na, K.

In der Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung (26) [M = MgBr] sollte die partielle negative Ladung am α -C-Atom über die beiden Phenylgruppen delokalisiert sein. Obwohl dadurch diese cyclische Verbindung (26) [M = MgBr] gegenüber der unsubstituierten energetisch begünstigt ist, was sich durch eine besonders schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen der entsprechenden α - und β -deuterierten Grignardverbindung äußert, konnte (26) [M = MgBr] im Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden²⁷⁾.

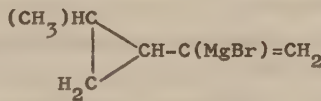
Erst mit der Verwendung von Natrium oder Kalium als kationischem Partner erhielt man eine stabile Verbindung (26) [M = Na, K]³⁰⁾. Im Vergleich zur entsprechenden Grignardverbindung (26) [M = MgBr] besitzt die Kohlenstoff-Alkalimetallbindung weit stärker ionischen Charakter; folglich kann das Elektronenpaar am α -C-Atom besser über die Phenylgruppen delokalisiert werden.

Bei Verwendung von Lithium als Gegenion³⁰⁾ läßt sich das Gleichgewicht (25) $\rightleftharpoons$ (26) [M = Li] durch Änderung des Lösungsmittels beliebig nach beiden Seiten verschieben: Während die Lithiumverbindung in Diäthyläther (wie die Grignardverbindung) farblos und offenkettig (25) vorliegt, lagert sie sich auf Zusatz von Tetrahydrofuran in das tiefrote Cyclopropylcarbinyl-Anion (26) um. Die größere Polarität des cyclischen Äthers im Vergleich zu Diäthyläther erhöht in diesem Fall den ionischen Charakter der Kohlenstoff-Metallbindung.

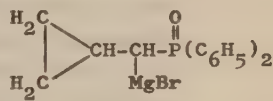
Weitere erfolgreiche Versuche, die partielle negative Ladung am α -Kohlenstoffatom der Cyclopropylcarbinyl-Zwischenstufe zu stabilisieren, führten zu zwei völlig beständigen Vinyl-Grignardverbindungen (27)³¹⁾ und (28)³²⁾ sowie zu einem Phosphinoxidderivat (29)³³⁾:



(27)



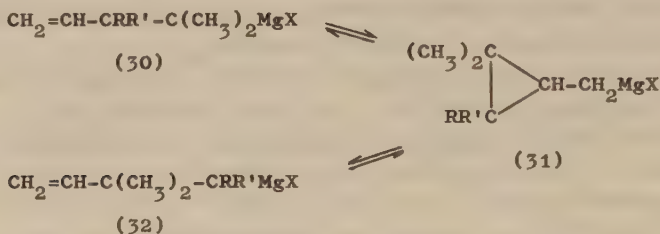
(28)



(29)

2. Theoretische Überlegungen zur Problemstellung der Arbeit

Das Vorhandensein einer Cyclopropylcarbinyl-Zwischenstufe bei der Umlagerung von Allylcarbinyl-Grignardverbindungen wurde, wie im Kapitel 1.3. ausführlich erläutert, nur indirekt bewiesen durch die Darstellung stabiler substituierter Cyclopropylcarbinyl-Alkalimetall-Verbindungen (26) und cyclischer Vinyl-Grignardverbindungen (27) und (28). Mit der vorliegenden Arbeit sollte eine Möglichkeit gesucht werden, eine echte primäre Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung (31) im Gleichgewicht mit den Allylcarbinyl-Grignardverbindungen (30) oder (32) nachzuweisen oder sogar zu isolieren.



X=Br, Cl; a: R=R'=H; b: R=H, R'=CH₃; c: R=R'=CH₃.

Um das Gleichgewicht zugunsten der cyclischen Form (31) zu verschieben, muß der energetische Unterschied ΔH zwischen der cyclischen Grignardverbindung (31) und den offenkettigen Verbindungen (30) bzw. (32) erniedrigt werden (s. Abb. 2.1., 2.2., 2.3.). Bei dieser Betrachtung sollen Entropieeffekte zunächst unbeachtet bleiben. Die Stabilität der bei der Umlagerung $(30) \rightleftharpoons (31) \rightleftharpoons (32)$ durchlaufenen Übergangszustände (ÜZ) beeinflussen nicht die Lage des Gleichgewichtes. Eine Erniedrigung der Aktivierungsenergien E_A hätte allerdings eine beschleunigte Einstellung des Gleichgewichts zur Folge.

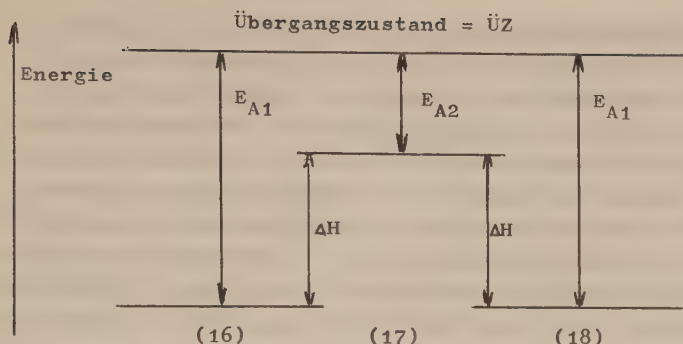


Abb. 2.1.: Ringöffnung begünstigt.

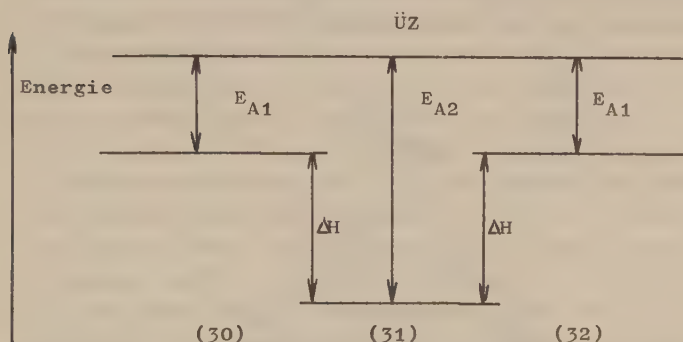


Abb. 2.2.: Cyclisierung begünstigt (eventuell für c: $R=R'=\text{CH}_3$).

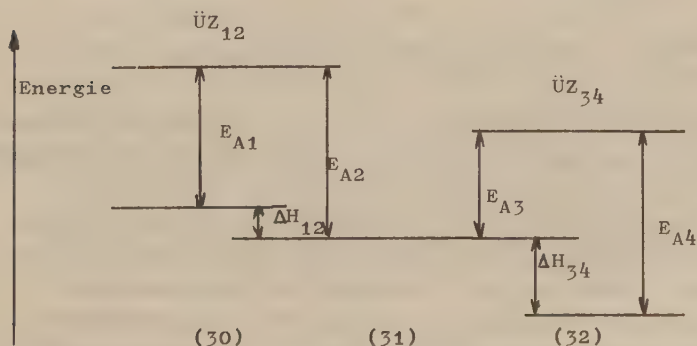


Abb. 2.3.: Beispielsweise Umlagerung der tertiären Grignardverbindung (30a) oder (30b) über die cyclische Zwischenverbindung (31a) bzw. (31b) zu der stabileren primären (32a) oder sekundären Grignardverbindung (32b).

Der energetische Unterschied ΔH resultiert in erster Linie aus der hohen Spannungsenergie der Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung (31). Da die C-C-C-Valenzwinkel (60°) im Cyclopropanring um $49^\circ 28'$ kleiner sind als der Tetraederwinkel³⁴⁾, können die sp^3 -Hybridbahnen in Richtung der benachbarten C-Atome zu keiner geraden σ -, sondern nur zu einer gebogenen Bindung überlappen^{35,36)}. Eine derartige "Bananenbindung"³⁵⁾ wird durch einen verstärkten p-Charakter der Orbitale in Richtung der C-C-Bindungen begünstigt, wenn auch der Überlappingsgrad einer σ -Bindung nicht erreicht wird. Damit muß aber der s-Charakter der Orbitale in Richtung auf die Wasserstoffe bzw. Substituenten zunehmen. Als Folgeerscheinung wird der H-C-H-Valenzwinkel in den Methylengruppen auf 118° gespreizt³⁴⁾.

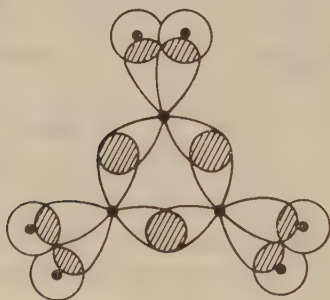


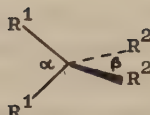
Abb. 2.4.: sp^3 -Hybridbahnen des Cyclopropan.

Die starke Ringspannung auf Grund der Bindungsverhältnisse des Cyclopropan macht sich im hohen Energieinhalt bemerkbar, der experimentell^{34,37)} bestimmt wurde: Die Verbrennungswärme für eine Methylengruppe des Cyclopropan beträgt 166,6 kcal/Mol; ein offenkettiges Paraffin hingegen liefert nur 157,4 kcal/Mol pro Methylengruppe. Cyclopropan ist somit um 9,2 kcal/Mol pro C-C-Bindung - insgesamt also um 27,6 kcal/Mol - energiereicher als

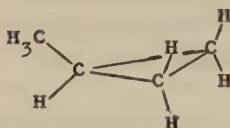
ein hypothetisches Alkan C_3H_6 . Wie sich ebenfalls aus den Verbrennungswärmen³⁸⁾ ergibt, ist Cyclopropan gegenüber dem isomeren Propen nur um 8,0 kcal/Mol energiereicher. Der energetische Unterschied zwischen den Grignardverbindungen (16) und (17) sollte nun der Energiedifferenz zwischen Propen und Cyclopropan entsprechen. Dies gilt jedoch nur unter folgender Voraussetzung: Die Substitution eines Wasserstoffs durch das carbanionische Zentrum ($-CH_2MgBr$) muß das offenkettige Propen und den Dreiring in gleicher Weise beeinflussen, so daß keine zusätzliche Energiedifferenz auftritt.

Um das Gleichgewicht zu Gunsten der cyclischen Verbindung (17) zu verschieben, muß der energetische Unterschied ΔH (ca. 8 kcal/Mol) verringert werden, d. h. die cyclische Verbindung (17) muß stabilisiert, die offenkettige (16) destabilisiert werden. In der Literatur³⁹⁾ findet man zahlreiche Beispiele dafür, daß Alkylsubstituenten Gleichgewichte zwischen offenkettigen und cyclischen Verbindungen zu Gunsten der Ringform verschieben können. Allerdings wird nicht immer deutlich, ob es sich dabei um einen thermodynamischen oder einen kinetischen Effekt handelt. Auf Grund dieses "gem.-Dialkyl-Effektes" sollte die Ringspannung im Cyclopropanring unseres Systems stufenweise erniedrigt werden, wenn man die Wasserstoffatome in 2- und 3-Stellung schrittweise durch Methylgruppen ersetzen sollte.

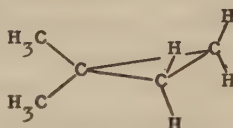
Diese Erscheinung erklärte Thorpe und Ingold⁴⁰⁾ vor fast 60 Jahren mit folgender Hypothese ("Thorpe-Ingold-Effekt"): Ein vierfach substituiertes C-Atom hat nur dann die Form eines Tetraeders, wenn die vier Substituenten räumlich äquivalent sind. Sind zwei Substituenten R^1 gegenüber den beiden anderen R^2 bedeutend größer, so ist der Winkel α zwischen den voluminösen Substituenten R^1 gespreizt, der Winkel β zwischen den kleineren Substituenten R^2 gestaucht:



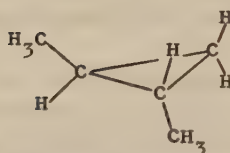
So sollten die Bindungswinkel im Propan deformiert sein: ein vergrößerter $C_1-C_2-C_3$ -Winkel (gefunden 114° und 111^{041}), sollte einen verringerten $H-C_2-H$ -Winkel (nicht gemessen) zur Folge haben. Geminale, sperrige Gruppen R an Stelle der H-Atome sollten den $R-C_2-R$ -Winkel vergrößern. Damit würden die Atome C_1 und C_3 näher aneinanderrücken und somit der Ringschluß begünstigt sein. Andererseits sollte in einem Dreiring eine geminale Dimethylgruppe, wegen der gegenseitigen Abstoßung der Methylgruppen, den $H_3C-C-CH_3$ -Winkel vergrößern und damit den angrenzenden Bindungswinkel von 60° stark stabilisieren:



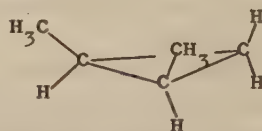
Methylcyclopropan (33)



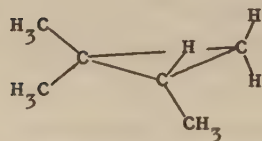
1,1-Dimethylcyclopropan (34)



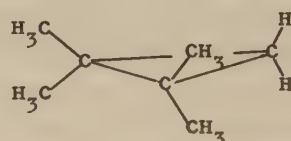
1,2-trans-Dimethylcyclopropan (35)



1,2-cis-Dimethylcyclopropan (36)



1,1,2-Trimethylcyclopropan (37)



1,1,2,2-Tetramethylcyclopropan (38)

Wie jedoch Messungen des $H_3C-C-CH_3$ -Winkels in 1,1,2,2-Tetramethylcyclopropan (38) ($114 \pm 6^\circ$)⁴²⁾ ergaben, ist die tatsächliche Winkeldeformation nur etwa so groß wie im unsubstituierten Fall ($H-C-H$ -Winkel = 118°)³⁴⁾. Außerdem begünstigen geminale Dialkylgruppen auch die Bildung gewöhnlicher und mittlerer Ringe⁴³⁾, obwohl diese keine oder nur geringe Ringspannung besitzen. Eine angebliche Stabilisierung durch eine Winkeldeformation kann deshalb nur von geringer energetischer Bedeutung sein. Überhaupt konnten derartige Winkeldeformationen an offenkettigen Systemen, wie sie von Thorpe und Ingold⁴⁰⁾ postuliert wurden, durch Messungen nicht bewiesen werden. Auch die Beweiskraft der von ihnen veröffentlichten Umlagerungsergebnisse^{40,44)}, die ihre Hypothese stützen sollten, wird heute allgemein in Frage gestellt⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

Für den "gem.-Dialkyl-Effekt" bei sechsgliedrigen Ringen wurde von Allinger und Zalkow eine neue Theorie aufgestellt⁴⁶⁾, die auch gut mit ihren experimentellen Ergebnissen übereinstimmte. Sie vergleichen Enthalpien und Entropien substituierter n-Hexane mit denen substituierter Cyclohexane. Für den "gem.-Dialkyl-Effekt" am Dreiring jedoch gibt es leider bis heute keine exakte Erklärung, obwohl die stabilisierende Wirkung von Methylgruppen am Cyclopropanring rechnerisch⁴⁷⁾ und auch experimentell⁴⁸⁾ bestätigt wurde.

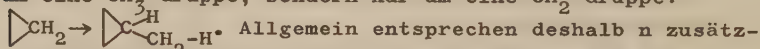
Während die elektronische Struktur des Cyclopropanes bereits häufig rechnerisch ermittelt wurde, gibt es für methylsubstituierte Dreiringe erst seit kurzem nach der "ab initio"-SCF-LCAO-MO-Methode berechnete Energiewerte⁴⁷⁾. Diese veröffentlichten Werte sind in folgender Tabelle in Abhängigkeit von der Zahl der Methylgruppen aufgeführt:

Verbindung	Stabilisierende Wirkung (kcal/Mol)
(33)	5,0
(34)	11,68
(35)	9,86
(36)	7,75

Demnach sollte der Effekt einer geminalen Dimethylgruppe besonders groß sein, während die trans-Verbindung (35) um ca. 1,8 kcal/Mol und die cis-Verbindung (36) um 3,9 kcal/Mol instabiler wäre. Für zwei geminale Dimethylgruppen in (38), so sollte wohl gefolgert werden, setzt sich die gewonnene Stabilisierungsenergie additiv zusammen: $2 \times 11,68 = 23,36$ kcal/Mol. Von diesem Wert sind allerdings wegen der destabilisierenden Wirkung zweier cis-ständiger Methylgruppen $2 \times (9,86 - 7,75) = 4,22$ kcal/Mol abzuziehen, so daß man für zwei geminale Dimethylgruppen nur auf 19,14 kcal/Mol käme.

Sehr aufschlußreich ist ein Vergleich dieser rein rechnerisch ermittelten Daten mit experimentellen Ergebnissen, die ebenfalls erst vor kurzem veröffentlicht wurden⁴⁸⁾. Für fünf Alkylcyclopropane, (33), (35), (36), (37) und (38), wurden die Standardverbrennungsenthalpien ΔH_a° gemessen. Subtrahiert man von diesen Werten die Verbrennungsenthalpie des unsubstituierten Cyclopropan, $\Delta H_b^\circ = 499,8$ kcal/Mol, so ergeben diese Differenzen, $\Delta H_a^\circ - \Delta H_b^\circ = \Delta H_c^\circ$, die jeweiligen, zusätzlichen Verbrennungswärmen der Substituenten.

Dabei ist folgendes zu beachten: Methylcyclopropan (33), beispielsweise, unterscheidet sich von Cyclopropan nicht um eine CH_3 -Gruppe, sondern nur um eine CH_2 -Gruppe:



Allgemein entsprechen deshalb n zusätzlichen Methylgruppen im Dreiring eine Zunahme von n Methylengruppen gegenüber dem unsubstituierten Cyclopropan. Der jeweilige ΔH_c° -Wert stellt deshalb die Verbrennungswärmen für n Methylengruppen dar, die gegenüber dem unsubstituierten Cyclopropan in den Alkylcyclopropanen (33), (35), (36), (37) und (38) zusätzlich vorhanden sind.

In einem offenkettigen Alkan dagegen erhöht jede zusätzliche CH_2 -Gruppe die Verbrennungsenthalpie um $\Delta H_d^\circ = 157,4$ kcal/Mol. Dieser Betrag wird allgemein als Grundbetrag für eine CH_2 -Gruppe ohne Stabilisierung betrachtet.

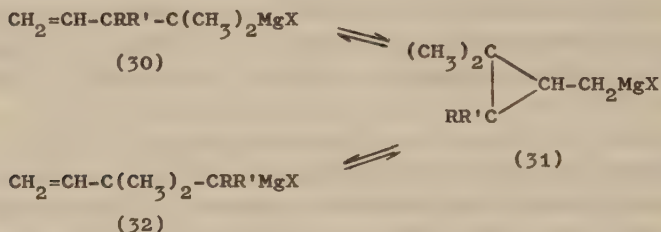
Vergleicht man nun die Verbrennungsenthalpie ΔH_c° für n zusätzliche CH_2 -Gruppen der Alkylcyclopropane mit dem entsprechendem ΔH_d° -Wert ($n \times 157,4$ kcal/Mol), so ist der jeweilige Unterschied $\Delta H_c^\circ - \Delta H_d^\circ = \Delta H_e^\circ$ als zusätzliche Stabilisierungsenergie zu betrachten. Siehe folgende Tabelle, alle Werte in kcal/Mol:

Verbindung	$\Delta H_a^\circ - \Delta H_b^\circ$ $= \Delta H_c^\circ$	ΔH_d°	$\Delta H_c^\circ - \Delta H_d^\circ$ $= \Delta H_e^\circ$
(33) Methylcyclopropan	- 150,0	- 157,4	+ 7,4
(35) 1,2-trans-Dimethyl-	- 304,6	- 314,8	+ 10,2
(36) 1,2-cis-Dimethyl-	- 305,7	- 314,8	+ 9,1
(37) 1,1,2-Trimethyl-	- 451,4	- 472,2	+ 20,8
(38) 1,1,2,2-Tetramethyl-	- 608,1	- 629,6	+ 21,5

Ein gegenseitiger Vergleich der Werte für ΔH_e° (letzte Spalte) ist sehr aufschlußreich: Gegenüber einer einzelnen Methylgruppe in (33) - Stabilisierung 7,4 kcal/Mol - erniedrigt eine zweite, wenn sie in trans- (35) bzw. cis-Stellung (36) zur ersten steht, die Energie der cyclischen Verbindung nur um weitere 2,8 bzw. 1,7 kcal/Mol. Eine zusätzliche dritte Methylgruppe in (37) stabilisiert gegenüber (35) und (36) dagegen um 10,6 bzw. 11,7 kcal/Mol! Der unerwartet hohe Stabilitätszuwachs kann nur auf dem in (37) zusätzlich vorhandenen "gem.-Dimethyl-Effekt" beruhen. Eigentlich sollte die in (38) zusätzliche Methylgruppe den Dreiring nochmals um ca. 10 kcal/Mol stabilisieren, da nun eine weitere geminale Dimethylgruppe vorhanden ist. Da dies nicht der Fall ist, scheint entweder der für (37) gefundene Stabilitätszuwachs zu hoch oder der für (38) ermittelte zu niedrig zu sein.

Wie aus all diesen energetischen Betrachtungen hervorgeht, sollten Methylgruppen am Dreiring eine Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung stabilisieren. Da der energetische Unterschied zwischen den unsubstituierten offenkettigen

und cyclischen Grignardverbindungen der Allylcarbinylumlagerung $(16) \rightleftharpoons (17)$ ca. 8 kcal/Mol beträgt, reicht die stabilisierende Wirkung einer einzigen Methylgruppe nicht aus, diesen Energieunterschied aufzuheben. Dafür liegen seit kurzem auch experimentelle Beweise vor⁴⁹⁾. Eine 2,3-cis- oder -trans-Dimethylsubstitution des Dreirings würde ebenfalls kaum die gewünschte Gleichgewichtsverschiebung herbeiführen. Mehr Erfolg sollte hingegen eine geminale Dimethyl-, eine 2,2,3-Trimethyl- oder 2,2,3,3-Tetramethylsubstitution versprechen:

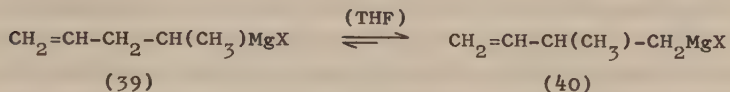


X=Br, Cl; a: R=R'=H; b: R=H, R'=CH₃; c: R=R'=CH₃.

Die Methylgruppen stabilisieren allerdings auch die offenkettigen Grignardverbindungen (30) und (32), wenn auch in einem weit geringeren Maße als die cyclischen Verbindungen (31). n-Alkane besitzen immer eine größere Verbrennungswärme als ihre verzweigten Isomeren. Beispielsweise ist n-Butan um 1,65 kcal/Mol energiereicher als Isobutan³⁴⁾.

Im obigen Gleichgewicht $(30) \rightleftharpoons (31) \rightleftharpoons (32)$ dürften die tertiären Grignardverbindungen (30a) und (30b) nicht nachweisbar sein. Zwischen primären, sekundären und tertiären Grignardverbindungen bestehen nämlich energetische Unterschiede, die von induktiven Effekten der α -Substituenten hervorgerufen werden. Auf diesem Gebiet wurden erst wenige exakte Ergebnisse veröffentlicht.

So wird die sekundäre Grignardverbindung (39) [X=Br] innerhalb von drei Stunden bei 60° in die stabilere primäre (40) [X=Br] umgelagert, die im Gleichgewicht zu 100% vorliegt⁴⁹⁾:



X=Br, Cl; THF=Tetrahydrofuran.

Leider wurden für diese Umlagerung noch keine energetischen Betrachtungen durchgeführt.

Man fand zwar auch, daß das Gleichgewicht der beiden Butenyllderivate (41) und (42) ganz auf der Seite des Crotylmagnesiumbromids (41) liegt⁵⁰⁾, doch müssen in diesem Beispiel auch mesomere Effekte berücksichtigt werden:



Bei folgender Umlagerung (43) $\rightleftharpoons$ (44) wurden energetische Unterschiede abgeschätzt⁵¹⁾:



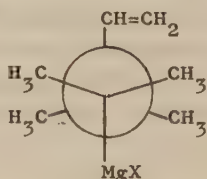
Im Gleichgewicht enthält das Gemisch mehr als 99% an (44), was für eine größere Stabilität der primären im Vergleich zur isomeren sekundären lithiumorganischen Verbindung spricht.

Erste Energiewerte wurden von Maercker und Geuß²⁹⁾ für das Gleichgewicht (22) $\rightleftharpoons$ (24) vorgeschlagen, das überwiegend auf der Seite der 5-Ringverbindung (24) liegt. Danach wäre die primäre Grignardverbindung (24) gegenüber der sekundären (22) um ca. 3,7 kcal/Mol induktiv stabilisiert.

Im Gleichgewicht b und c (S. 16) bestehen also neben "gem.-Dimethyl-Effekten" zusätzliche energetische Unterschiede zwischen den cyclischen und offenkettigen Grignardverbindungen: eine jeweils primäre, cyclische Grignardverbindung (31) steht im Gleichgewicht mit einer sekundären (32b) bzw. tertiären (30c). Diese induktive Stabilisierung der cyclischen Grignardverbindungen (31) hat eine weitere Energieerniedrigung gegenüber den offenkettigen Grignardverbindungen (32b) und (30c) zur Folge.

Die in dem dritten Gleichgewicht c (S. 16) angeführten Verbindungen (30c) und (31c) lassen unter all den bisherigen Gesichtspunkten den größten energetischen Unterschied ΔH erwarten. Damit liegt hier die größte Wahrscheinlichkeit für einen Ringschluß vor.

Nach dieser ausführlichen Betrachtung der Energieunterschiede im Gleichgewicht $(30) \rightleftharpoons (31) \rightleftharpoons (32)$ soll noch auf die Entropieunterschiede eingegangen werden. Unter diesem Gesichtspunkt wäre eine Cyclisierungsreaktion $(30) \rightarrow (31)$ dann besonders begünstigt, wenn die Entropie der cyclischen Verbindung (31) durch die zusätzlichen Methylgruppen erhöht, die Entropie der analogen offenkettigen Verbindung (30) dagegen erniedrigt würde. Als Maß für die Entropie soll die Bewegungsfreiheit der Grignardverbindungen (30), (31) und (32) herangezogen werden. Methylsubstituenten am Dreiring können jedoch die Entropie nur wenig verändern, da die Rotationsfreiheit der cyclischen Verbindung bereits ohne Substituenten stark eingeschränkt ist. Im Gegensatz dazu behindern die zwei, drei und vier Methylgruppen in (30abc) und (32abc) die Rotation um die C_1-C_2 -Achse in zunehmendem Maße, wie aus der folgenden Newman-Projektion für (30c) deutlich sichtbar wird:



In gleicher Weise verringert sich infolgedessen die Rotationsentropie der offenkettigen Grignardverbindungen (30abc) und (32abc).

Zusätzliche Methylgruppen (R,R') im Gleichgewicht (30) $\rightleftharpoons$ (31) $\rightleftharpoons$ (32) verändern also nicht nur die Enthalpie, sondern auch die Entropie derartig, daß die cyclische Grignardverbindung (31) gegenüber den offenkettigen (30) und (32) stark begünstigt wird.

Eine Verschiebung des eben genannten Gleichgewichts zu Gunsten der Ringform (31) wäre damit theoretisch begründet. In der vorliegenden Arbeit sollten die Gleichgewichte a, b und c (S. 16) untersucht werden.

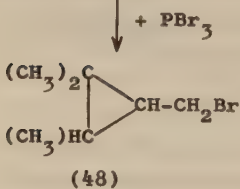
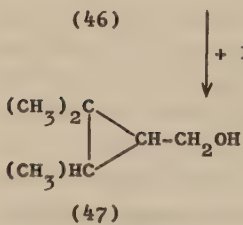
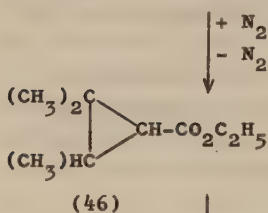
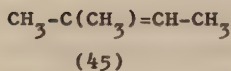
3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1. Darstellung von 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinylbromid (48) und der 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylhalogenide (53) [X=Br, Cl] (s. Schema S. 20)

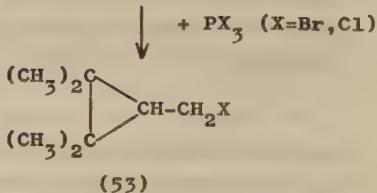
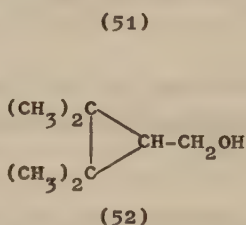
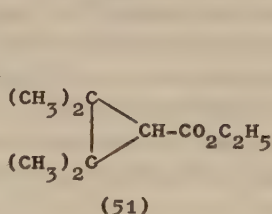
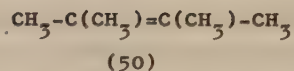
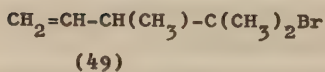
Als erste Ausgangssubstanzen zur Darstellung der mit drei bzw. vier Methylgruppen substituierten Cyclopropylcarbinylhalogenide (48) und (53) wurden die entsprechenden Cyclopropylameisensäureäthylester hergestellt. Die beiden Ester (46) und (51) erhielt man durch kupferkatalysierte Umsetzung von Diazoessigsäureäthylester mit den entsprechenden Olefinen 2-Methyl-2-buten (45) und 2,3-Dimethyl-2-buten (50)⁵²⁾. Wahrscheinlich entsteht unter Stickstoffentwicklung eine Carben-Zwischenstufe, die sich an das Olefin addiert.

Die Cyclopropylameisensäureester (46) und (51) wurden nach der üblichen Methode mit Lithiumalanat in Diäthyläther zu den Alkoholen (47) und (52) reduziert⁵³⁾. Ein Überschuß an

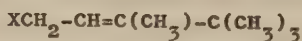
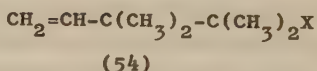
Schema zur Darstellung der Ausgangsverbindungen (48) und (53) [X=Br, Cl]



und



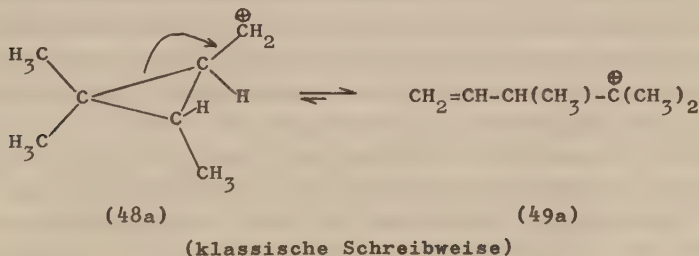
und



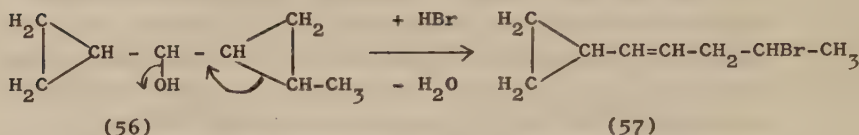
(55) X=Cl, Anteil 1-5%

Reduktionsmittel erhöhte die Ausbeute geringfügig. Schwierigkeiten traten auf beim Überführen der methylsubstituierten Cyclopropylcarbinole (47) und (52) in die entsprechenden cyclischen Bromide (48) bzw. (53) [X=Br]. Umsetzungen der Alkohole (47) und (52) mit Phosphortribromid waren zum Teil erfolgreich. Wie in der Einleitung (s. Kapitel 1.1.) bereits vermerkt, lagern Cyclopropylcarbinyl-Kationen bei thermodynamischer Kontrolle zu den stabileren Allylcarbinyl-Verbindungen um; unter kinetischer Kontrolle - d. h. bei sehr tiefen Temperaturen - sollte man hingegen bevorzugt Cyclopropylcarbinyl-Derivate erhalten. So entsteht bei der Reaktion von unsubstituiertem Cyclopropylcarbinol mit Phosphortribromid bei 0° nur 65%¹⁰⁾, bei -80° dagegen fast ausschließlich⁵⁴⁾ Cyclopropylcarbinylbromid.

In unserem Fall ist der Cyclopropanring durch drei bzw. vier Methylgruppen substituiert. Diese dürften das Gleichgewicht zwischen dem Cyclopropylcarbinyl- (48a) und dem Allylcarbinyl-Kation (49a) zu Gunsten des letzteren verschieben. Die Methylgruppen stabilisieren nämlich die positive Ladung am Kohlenstoffatom durch induktive und mesomere Effekte, weshalb sekundäre und tertiäre Carboniumionen stabiler sind als primäre. Falls zwei Möglichkeiten existieren, wird der Cyclopropanring dabei so geöffnet, daß das entstehende Carboniumion durch die Substituenten optimal stabilisiert wird^{55,56)}.



Hier bietet sich ein anschauliches Beispiel für die erhöhte Umlagerungsfreudigkeit der methylsubstituierten Cyclopropylcarbinyl-Kationen an: Bei der Behandlung des Dicyclopropylcarbinols (56) mit Bromwasserstoff wird der substituierte Ring geöffnet⁵⁷⁾ - und zwar ausschließlich über das sekundäre Carboniumion:



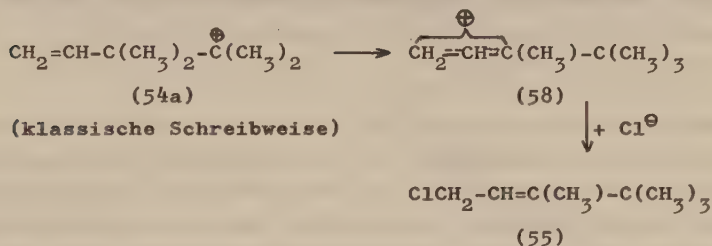
Während also bei der Umsetzung des unsubstituierten Cyclopropylcarbinols mit Phosphortribromid bei -80° keine Ringöffnung eingetreten war⁵⁴⁾, waren bei der Reaktion der methylsubstituierten Cyclopropylcarbinole (47) und (52) mit Phosphortribromid bzw. -chlorid selbst bei -95° neben den cyclischen Halogeniden (48) und (53) [X=Br, Cl] die offenkettigen Halogenide (49) und (54) [X=Br, Cl] im Überschuß entstanden.

Die Mischungsverhältnisse, (48):(49)=4:5, (53):(54)=5:6, ließen sich den NMR-Spektren entnehmen. Genauere Ergebnisse erhielt man mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse. Um eine Zersetzung der organischen Halogenide zu vermeiden, wurden hierzu Glassäulen verwendet.

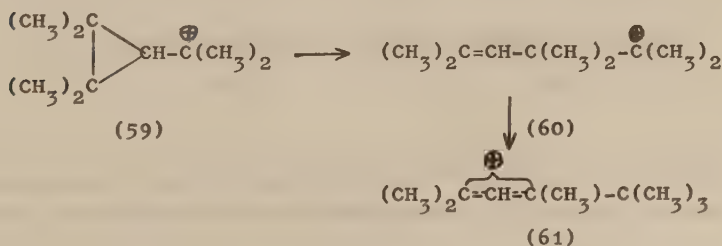
Die Halogenidgemische (48)/(49) und (53)/(54) konnten bei der fraktionierten Destillation nicht getrennt werden; nicht einmal die Anreicherung einer Komponente war möglich gewesen. Auch die präparative Gaschromatographie erwies sich für dieses Trennproblem nicht geeignet. Beim Versuch, das Chloridgemisch aus (53)/(54) [X=Cl] zu trennen, erhielt man nur die offenkettige Verbindung (54) [X=Cl] und ein isomeres Chlorid, 1-Chlor-3,4,4-trimethyl-2-penten (55). Offensichtlich war die cyclische Verbindung (53) [X=Cl] in einer kationischen Allylcarbinyl-Umlagerung in das stabilere,

offenkettige Chlorid (54)[X=Cl] übergegangen. Das isomere Chlorid (55) war stets mit einem Anteil von 1-5% im Chloridgemisch enthalten. Es wurde durch sein NMR-Spektrum identifiziert.

Diese Verbindung (55) entstand vermutlich durch Umlagerung des bei der Chlorierungsreaktion auftretenden tertiären Carboniumions (54a). Dabei wandert eine Methylgruppe als Anion von der 3- in die 4-Stellung, so daß ein sehr stabiles Allyl-Kation (58) entstehen kann. Dieses kann weiter mit einem Chloridion reagieren, welches endständig angreift. Damit wird die entstehende Doppelbindung durch die benachbarten Alkylgruppen besonders gut stabilisiert.



Von einer analogen Umlagerung im superaciden Medium berichteten Poulter und Winstein³⁾. Sie lösten $\alpha, \alpha, 2, 2, 3, 3$ -Hexamethylcyclopropylcarbinol in $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ bei -125° und nahmen innerhalb von zwei Minuten bei gleicher Temperatur ein NMR-Spektrum auf. Dieses zeigte jedoch, selbst bei -125° , kein entsprechendes Cyclopropylcarbinyl- (59) oder Allylcarbinyl-Kation (60), sondern nur umgelagertes 1-t-Butyl-1,3,3-trimethylallylion (61).



Nachdem es vorerst nicht gelungen war, die methylsubstituierten Cyclopropylcarbinylhalogenide (48), (53)[X=Br] und (53)[X=Cl] frei von den offenkettigen, isomeren Verbindungen (49), (54)[X=Br] und (54)[X=Cl] zu erhalten, verwendete man diese Gemische (48)/(49) und (53)/(54) zu Umlagerungsversuchen. Die Gegenwart der offenkettigen Isomeren (49) und (54) brachte natürlich keinen Nachteil für die Untersuchung des Gleichgewichtes (30) $\rightleftharpoons$ (31) $\rightleftharpoons$ (32).

3.2. Darstellung von 2-Brom-2,3-dimethyl-4-penten (49) und 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-4-penten (54)[X=Cl]

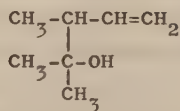
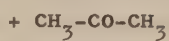
Bei der späteren Darstellung der Grignardverbindungen sollten auch die Halogenide (49) und (54)[X=Cl] in reiner Form eingesetzt werden, d. h. in Abwesenheit der entsprechenden cyclischen isomeren Verbindungen. Dazu wurde zunächst versucht, die stabilere, offenkettige Verbindung (49) auf einem zweiten Syntheseweg isomerenfrei herzustellen (s. Schema S. 25).

Man erhielt den entsprechenden Alkohol, 2,3-Dimethyl-4-penten-2-ol (62), bei der Umsetzung von Crotylmagnesiumbromid (41) mit Aceton. Obwohl das Gleichgewicht (41) $\rightleftharpoons$ (42) zu mehr als 99% auf der linken Seite liegt⁵⁰⁾, entstehen bei dieser Reaktion fast ausschließlich Produkte, die sich aus der rechten Grignardverbindung (42) ableiten. Das liegt daran, daß bei der Reaktion ein cyclischer Übergangszustand durchlaufen wird.

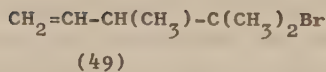


Nach der Bromierung⁶⁰⁾ des Alkohols (62) mit Phosphortribromid enthielt das Rohprodukt nur ein Hauptprodukt und

Darstellung der Ausgangsverbindung (49)



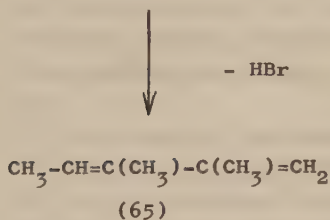
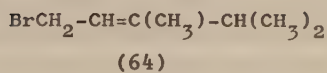
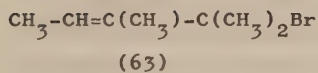
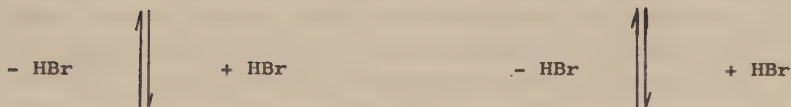
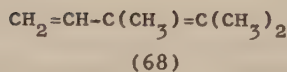
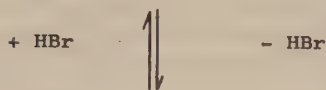
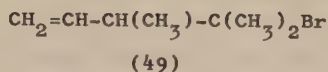
(62)

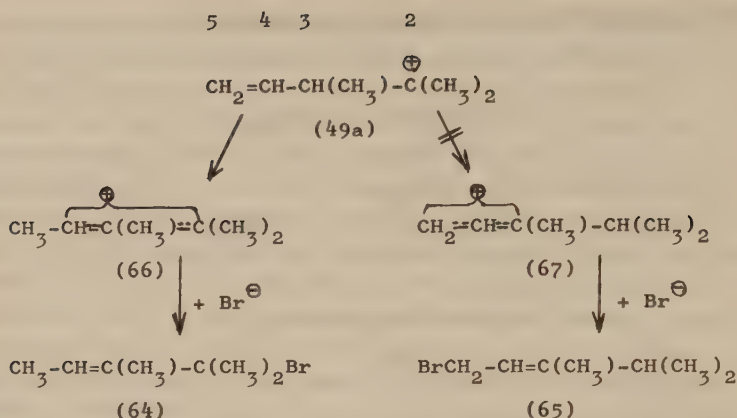


ein Nebenprodukt, wie dem Gaschromatogramm zu entnehmen war. Auch die Hauptfraktion (Badtemperatur 60° , Sdp. $1232^{\circ}-38^{\circ}$) bestand nur aus diesen beiden Substanzen. Je länger die Destillation aber andauerte und je höher die Badtemperatur anstieg, desto größer war der Anteil des Nebenprodukts. Da sich der Siedepunkt dabei nicht änderte, handelte es sich vermutlich um eine isomere Verbindung, die zum Teil schon bei der Synthese entstanden war. Andererseits hatte sie sich im Laufe der Destillation durch Umlagerung aus dem Hauptprodukt gebildet. Der Nachlauf (Badtemperatur 100°) enthielt schließlich nur noch geringe Mengen des gewünschten Bromids (49), während das eben erwähnte Nebenprodukt neben einer weiteren, neu entstandenen Verbindung stark angereichert vorlag. Durch Vergleich der NMR-Spektren der Hauptfraktion und des Nachlaufs konnten die beiden Nebenprodukte als isomere Bromide (63) und (64) identifiziert werden (s. Schema S. 27). Ein weiterer Hinweis für die Struktur von (63) war die Isolierung des leicht flüchtigen Diens (65) durch Zersetzung des Destillationsrückstandes bei einer Badtemperatur von 170° . Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff, eine farblose Flüssigkeit, wurde mittels seines NMR-Spektrums als 2,3-Dimethylpenta-1,3-dien (65) identifiziert⁶¹⁾. Es war durch HBr-Abspaltung aus dem Bromid (63) entstanden.

Die Entstehung der isomeren Bromide (63) und (64) läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf folgende Weise erklären: Das bei der Darstellung des Hauptprodukts (49) intermediär aufgetretene tertiäre Carboniumion (49a) lagerte in einer 3,5-Hydrivverschiebung in das stabilere Allyl-Kation (66) um, wohingegen eine 3,2-Hydrivverschiebung zum ebenfalls stabilen Allyl-Kation (67) unter diesen Bedingungen nicht stattfand. Das Bromidion wurde dann endständig, in 2-Stellung des linken Ions, addiert (s. S. 28):

Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindung (49)





Bei der thermischen Zersetzung der Ausgangsverbindung (49) bildete sich wahrscheinlich durch HBr-Abspaltung zunächst intermediär 3,4-Dimethylpenta-1,3-dien (68). Durch 1,4-Addition von HBr entstanden anschließend die isomeren Bromide (63) und auch (64) (s. S. 27).

Die optimalen Bedingungen zur Darstellung des offenkettigen Bromids (49) auf diesem Reaktionsweg findet man im "Experimentellen Teil".

Eine zweite, bessere Methode zur Darstellung der offenkettigen Halogenide (49) und (54)[X=Cl] bot sich an: Die unter thermodynamischer Kontrolle, d. h. unter Gleichgewichtsbedingungen, erfolgende Ringöffnung von Cyclopropylcarbinol durch Säuren, PCl_5 , PCl_3 , PBr_3 usw. führt stets zum stabileren Allylcarbinylprodukt. Diese Umlagerungsreaktionen wurden schon 1908 von Wallach⁶²⁾ und 1928 von Bruylants und Dewael⁶³⁾ beobachtet, s. auch Kapitel 1.1..

Bei der Umsetzung von 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinol (47) mit Phosphortribromid und 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinol (52) mit Phosphortrichlorid bei 0° entstanden tatsächlich die stabileren offenkettigen Halogenide (49) und (54)[X=Cl] völlig isomerenfrei.

3.3. Darstellung von 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinylchlorid (72)

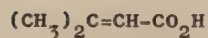
Dieses Chlorid (72) unterscheidet sich zwar nur um eine bzw. zwei Methylgruppen gegenüber den beiden vorher (Kapitel 3.1./3.2.) besprochenen Halogeniden (48) und (53), doch mußte es auf einem anderen Reaktionsweg dargestellt werden (s. Schema S. 30).

Unter den bekannten Bedingungen der Lithiumalanatreduktion einer Carbonsäure⁶⁴⁾ wurde 3-Methyl-2-butensäure (69) in den entsprechenden Alkohol, 3-Methyl-2-butenol (70)⁶⁵⁾ überführt. Durch Addition einer Methylengruppe an die Doppelbindung von (70) mit Hilfe von Simmons-Smith-Reagenz ($\text{CH}_2\text{J}_2/\text{Cu-Zn}$)⁶⁶⁾ erhielt man 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinol (71) neben nicht umgesetztem Alkohol (70) im Verhältnis 2:1. Nach erneuter Reaktion dieses Alkoholgemisches (70)/(71) nach Simmons-Smith erhöhte sich der Anteil des cyclischen Alkohols (71) auf 90%, durch vorsichtige Destillation an der Drehbandkolonne auf optimal 97%. Wegen der dabei auftretenden Verluste mußte man sich mit einer geringen Ausbeute (<50%) an reinem, cyclischem Alkohol (71) zufrieden geben.

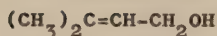
Bei der weiteren Umsetzung von (71) mit PCl_3 ⁶⁰⁾ bei -80° erhielt man cyclisches und offenkettiges Chlorid (72) und (73) im Verhältnis 1:4. Analog zu den in Kapitel 3.1. beschriebenen Ringöffnungen bei der Reaktion der Alkohole (47) und (52) mit PBr_3 (PCl_3), lagerte somit auch hier das auftretende cyclische Carboniumion bereits bei tiefer Temperatur zum offenkettigen Allylcarbinylion um, und zwar wurde der Dreiring so geöffnet, daß das stabilere tertiäre Ion entstand.

Das Isomerengemisch aus (72)/(73) wurde zur Grignardsynthese eingesetzt.

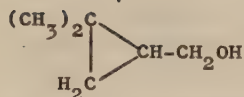
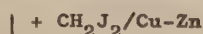
Darstellung der Ausgangsverbindungen (72) und (73)



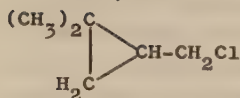
(69)



(70)

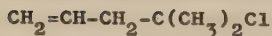


(71)

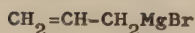
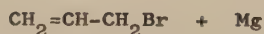


(72)

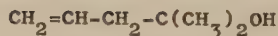
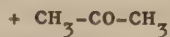
und



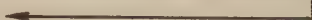
(73)



(74)



(75)



3.4. Darstellung von 2-Chlor-2-methyl-4-penten (73)

Eine Darstellung des offenkettigen Chlorids (73) durch Umsetzung des cyclischen Alkohols (71) mit PCl_3 ⁶⁰⁾ unter thermodynamischer Kontrolle, wie sie für das offenkettige Chlorid (54) (s. Kapitel 3.2.) beschrieben wurde, kam hier wegen der geringen Ausbeuten bei der Reindarstellung des cyclischen Alkohols (71) nicht in Frage. Der aus Allylmagnesiumbromid (74)⁶⁷⁾ und Aceton erhältliche tertiäre Alkohol, 2-Methyl-4-penten-2-ol (75)⁶⁸⁾, ließ sich aber mit PCl_3 ⁶⁰⁾ oder mit konzentrierter HCl ⁶⁹⁾ glatt zum entsprechenden Chlorid, 2-Chlor-2-methyl-4-penten (73) überführen. Bei Verwendung von HCl war der Anteil an Nebenprodukten geringer. (s. Reaktionsschema S. 30).

4. Allgemeines zu den Untersuchungsmethoden

4.1. NMR-spektroskopische Identifizierung der Grignard-verbindungen

Die NMR-Spektren metallorganischer Verbindungen der ersten und zweiten Hauptgruppe zeigen ein charakteristisches Merkmal: Wegen der partiellen negativen Ladung am α -Kohlenstoffatom findet das α -Proton eine relativ große Elektronendichte in seiner Umgebung vor. Sein Signal (Carbanionensignal) liegt deshalb jenseits vom Singulett des Tetramethylsilans (TMS)^{26,70)}. Da alle anderen organischen Verbindungen bei Feldstärken unterhalb 10 τ absorbieren, lassen sich die Carbanionensignale selbst in undeuterten Lösungsmitteln leicht NMR-spektroskopisch identifizieren. Dies gilt auch für die magnesiumorganischen Verbindungen in den Gleichgewichten a, b, und c (s. S. 16), die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollten.

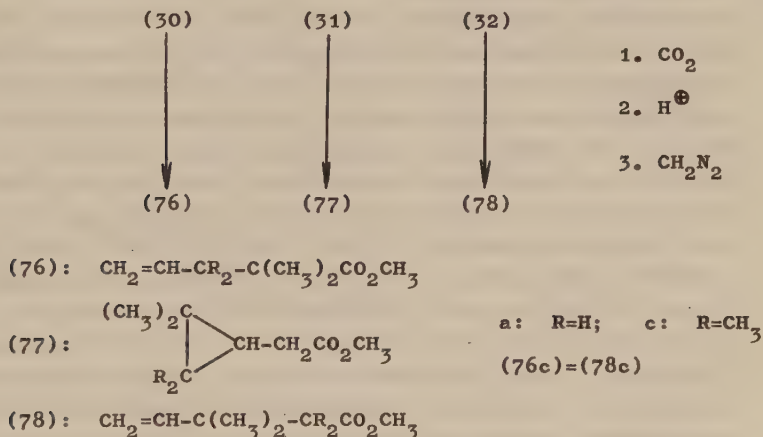
Gleichgewicht	Carbanionensignale (jenseits von TMS)		
	(30)	(31)	(32)
a ($R=R'=H$)	kein Signal	Dublett	Singulett
b ($R=H$; $R'=CH_3$)	kein Signal	Dublett	Quartett
c ($R=R'=CH_3$)	kein Signal	Dublett	kein Signal

Für die α -Methylenprotonen der cyclischen Grignardverbindungen (31) wäre in jedem Fall ein Dublett jenseits von TMS zu erwarten. Die Carbanionensignale der offenkettigen Grignardverbindungen (30) und (32) werden von der Substitution in 1-Stellung zum Metall beeinflusst. Das NMR-Spektrum des Gleichgewichtsgemisches c wird am einfachsten sein, da man einerseits nur eine einzige offenkettige Verbindung (30c)=(32c) vorfindet und diese andererseits als tertiäre Grignardverbindung kein Carbanionensignal liefern kann. Jenseits von TMS ist daher nur das α -Methylen-Dublett der cyclischen Grignardverbindung (31c) zu erwarten. Eine Konzentrationsänderung der offenkettigen Verbindung (30c) wäre durch Zu- oder Abnahme zweier Multipletts (3H) im Vinylbereich festzustellen. In den Gleichgewichten a und b sind die tertiären Verbindungen (30ab) sicherlich nicht vorhanden, da die primären (32a) bzw. sekundären (32b) Verbindungen stabiler sind. Die Carbanionensignale von (31a) und (32a), ein Dublett und ein Singulett, sollten in etwa die gleiche chemische Verschiebung besitzen, während sich (32b) als sekundäre Grignardverbindung durch ein Quartett links vom Dublett des primären Carbanions (31b) identifizieren lassen sollte.

4.2. Möglichkeiten gaschromatographischer Analysen

Weit genauere Werte für das Verhältnis der Grignardverbindungen (30):(31):(32) sollte man mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse von Reaktionsprodukten erhalten. Zu diesem Zweck wurden die zu untersuchenden Grignard-

lösungen carboxyliert. Nach Veresterung der Säuren mit Diazomethan konnte das rohe Estergemisch gaschromatographisch analysiert werden. Die auf diese Weise gemessenen Mengenverhältnisse der Ester einerseits und der in Lösung vorhandenen Grignardverbindungen (30):(31):(32) andererseits stimmen natürlich nur dann überein, wenn die Carboxylierung von (30), (31) und (32) mit gleicher Ausbeute verläuft, was jedoch mit Sicherheit angenommen werden kann. Bei der Untersuchung der Gleichgewichte a und c erhielt man folgende Estergemische (Gleichgewicht b wurde nur NMR-spektroskopisch untersucht):



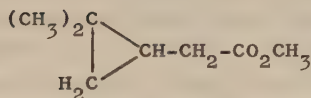
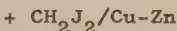
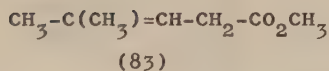
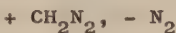
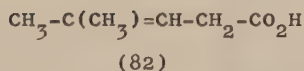
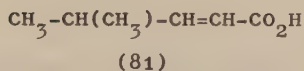
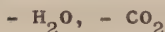
Insgesamt benötigte man also fünf Ester - (76a), (76c), (77a), (77c) und (78a) - in reinem Zustand als Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Estergemische. Nur (77a) mußte auf einem eigenen, etwas umständlichen Syntheseweg hergestellt werden (s. Schema S. 35 und "Experimenteller Teil"). Die übrigen vier Ester konnten jeweils in 90- bis 99-prozentiger Reinheit aus den Grignardverbindungen (30), (31) und (32) in den Gleichgewichten a und c hergestellt und durch ihre NMR-Spektren identifiziert werden: Den Ester (76a) erhielt man aus der bei Raumtemperatur stabilen

Grignardverbindung (30a), die Ester (78a) und (77c) nach beendeter Umlagerung (30a) $\rightleftharpoons$ (32a), bzw. (30c) $\rightleftharpoons$ (31c). Da sich die Grignardverbindung (30c) schon bei Raumtemperatur umlagerte, war der entsprechende Ester (76c) stets mit einem größeren Anteil an (77c) verunreinigt. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie konnte (76c) jedoch ebenfalls in hoher Reinheit hergestellt und durch sein NMR-Spektrum identifiziert werden. Die auf diese Weise erhaltenen reinen Ester (76), (77) und (78) ergaben auf zwei Säulen mit verschieden polarer Trennphase jeweils einen einzigen Peak, so daß eventuelle Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnten.

Diese reinen Verbindungen konnten daher als bekannte Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der zu untersuchenden Estergemische verwendet werden. Zwei Verbindungen - Vergleichssubstanz und unbekannte Substanz im Estergemisch - wurden immer dann als identisch betrachtet, wenn sie an zwei stationären Phasen verschiedener Polarität im Mischchromatogramm das gleiche Retentionsverhalten zeigten. So fand man beispielsweise für das Verhältnis (76c):(77c) bei verschiedenen Ansätzen die stark voneinander abweichenden Werte 3:97 und 0,1:99,9 (s. Kapitel 6). Wie man nun beweisen konnte, kam aber der hohe Anteil an (76c) im ersten Verhältnis (3:97) in keinem Fall durch eine Verunreinigung zustande, die zufällig die gleiche Retentionszeit wie (76c) haben müßte: Selbst wenn man zur Analyse Säulen mit verschieden polaren Trennphasen benutzte, erhielt man das gleiche Ergebnis (3:97). Andererseits hatte der Peak für (76c) stets die Form einer idealen Gaußkurve, ohne die geringste Schulter aufzuweisen.

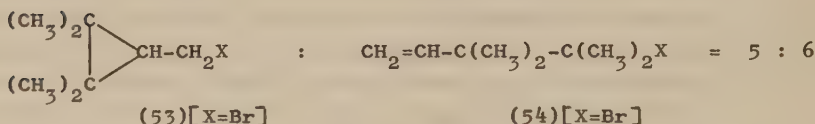
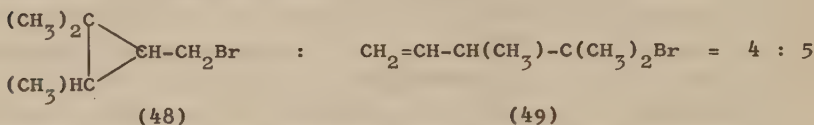
Die quantitative Bestimmung wurde durch automatische Integration mit einem Digitalintegrator durchgeführt.

Schema zur Darstellung von 2',2'-Dimethylcyclopropyl-
essigsäuremethylester (77a) (s. auch "Experimenteller Teil")



5.1. Grignardreaktionen der Bromide (48), (48)/(49) und (53)/(54)[X=Br]

Wie im Kapitel 3 berichtet, konnten die methylsubstituierten Cyclopropylcarbinylbromide (48) und (53)[X=Br] nur im Gemisch mit den entsprechenden, offenkettigen Bromiden (49) bzw. (54)[X=Br] dargestellt werden. Die optimalen Konzentrationsverhältnisse waren:



Diese Mischungen wurden unter Argon und unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit überschüssigem, zweifach sublimiertem Magnesium in absolutem Diäthyläther bzw. Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt. Dabei bildeten sich im ersten Lösungsmittel zwei Phasen, im zweiten fiel ein weißer Niederschlag aus. Beides läßt auf Magnesiumbromidbildung schließen. Mit Hilfe des Gilman-Tests⁷¹⁾ und des NMR-Spektrums konnte keine Grignardverbindung nachgewiesen werden. Auch Carboxylierungsversuche mit Trockeneis ergaben keine sauren Bestandteile, die man - nach der Umsetzung mit Diazomethan - als Methyl-ester im Gaschromatogramm hätte nachweisen können. Nach der Hydrolyse der "Grignardlösung" erhielt man das gleiche NMR-Spektrum; es enthielt in keinem Fall Signale der Cyclopropan-Protonen.

Reines 2-Brom-2,3-dimethyl-4-penten (49) wurde ebenfalls mit Magnesium in Diäthyläther und Tetrahydrofuran umgesetzt.

Die Reaktion verlief äußerlich in der gleichen Weise, wie sie oben bei den Bromidgemischen (48)/(49) beschrieben wurde. Auch hier ließ sich keine Grignardverbindung nachweisen. Überraschenderweise war das NMR-Spektrum völlig identisch mit jenem Spektrum, das man bei der Reaktion des Bromidgemisches (48)/(49) mit Magnesium in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran erhalten hatte, wobei auch das Lösungsmittel keine Rolle spielte.

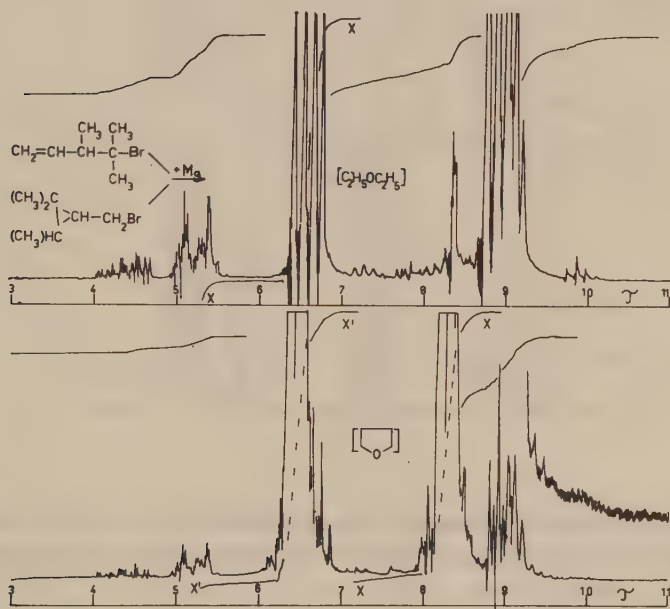


Abb. 5.1.1.: NMR-Spektren, aufgenommen nach der Umsetzung des Bromidgemisches (48)/(49) mit Magnesium in Diäthyläther (oben) und Tetrahydrofuran (unten).

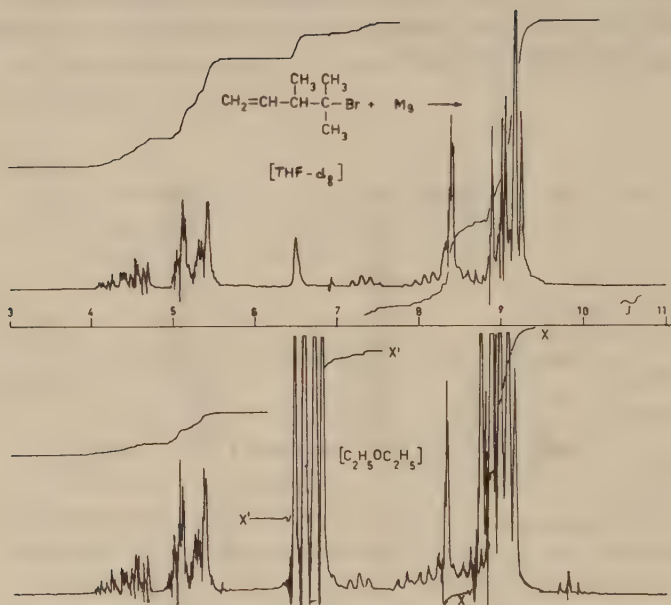


Abb. 5.1.2.: NMR-Spektren, aufgenommen nach der Umsetzung der reinen Verbindung (49) mit Magnesium in THF-d₈ (oben) und in Diäthyläther (unten).

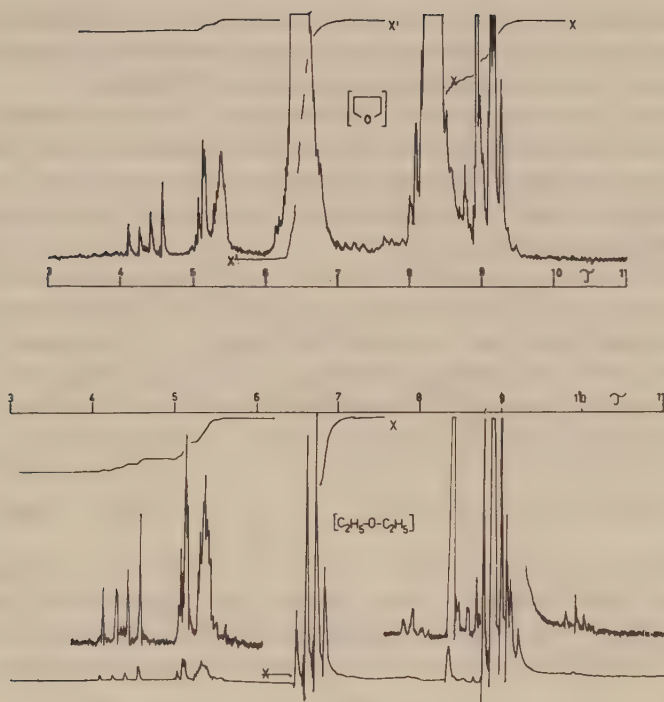


Abb. 5.1.3.: NMR-Spektren, aufgenommen nach der Umsetzung des Bromidgemisches (53)/(54) [X=Br] mit Magnesium in THF (oben) und in Diäthyläther (unten).

5.2. Interpretation der Ergebnisse (s. Schema S. 41, 42)

Wie oben erwähnt, konnten nach den Umsetzungen der Bromidgemische (48)/(49) und (53)/(54)[X=Br] mit Magnesium, und auch bei der Verwendung des reinen tertiären Bromids (49), keine Grignardverbindungen nachgewiesen werden.

Sollen tertiäre Bromide mit Magnesium zu Grignardverbindungen umgesetzt werden, so ist die Ausbeute wegen radikalischer Nebenreaktionen meistens unbefriedigend. Zusätzlich nimmt die Ausbeute mit wachsender Kettenlänge des Alkylrestes ab.

Die tertiären Bromide (49) und (54)[X=Br] hatten bei der Reaktion mit Magnesium ausschließlich Disproportionierungsprodukte gebildet, wie den NMR-Spektren zu entnehmen war. Die primär entstandenen Radikale (85) und (88) hatten also bevorzugt miteinander reagiert, anstatt mit $^{\bullet}\text{MgBr}$ zur Grignardverbindung (30b) bzw. (30c) zu kombinieren:

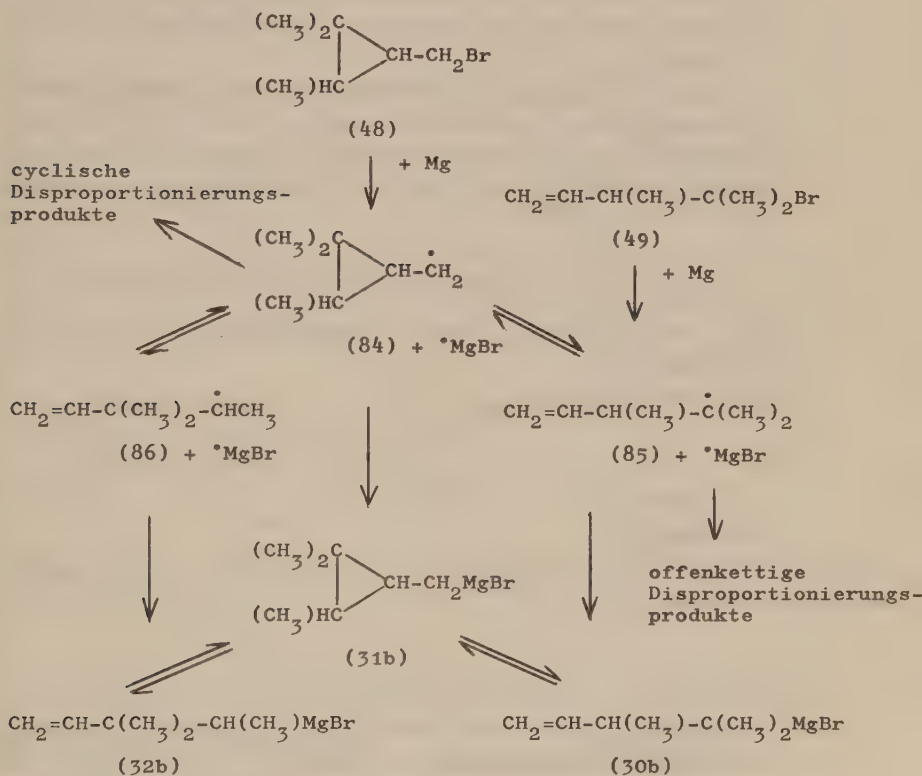
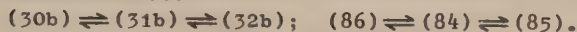


Schwerflüchtige Produkte, die auf radikalische Wurtzkopplung zurückzuführen wären, konnte man in jedem Fall nur in Spuren nachweisen. Diese Reaktion war wohl wegen der beiden Methylgruppen in α -Stellung sterisch behindert.

Interessanterweise waren jedoch auch aus den primären, cyclischen Bromiden (48) und (53)[X=Br] keine Grignardverbindungen (31b) bzw. (31c) entstanden. Die bei der Umsetzung dieser Bromide mit Magnesium primär gebildeten, cyclischen Radikale (84) und (87) hatten überhaupt nicht mit $^{\bullet}\text{MgBr}$ zur Grignardverbindung reagiert, was für primäre Radikale sehr ungewöhnlich ist.

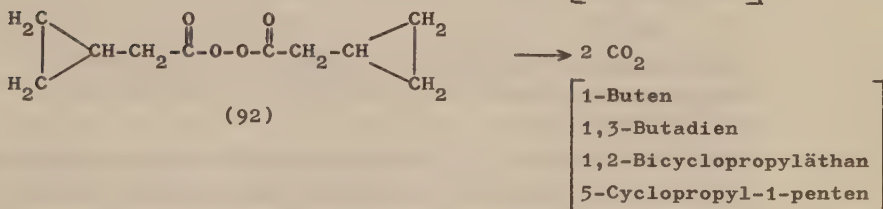
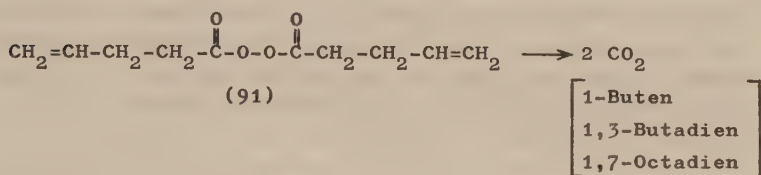
Wie nun aus den NMR-Spektren hervorging, waren keine cyclische, sondern nur offenkettige Reaktionsprodukte nachzuweisen. Wie man außerdem deutlich erkannte, waren bei der Umsetzung des cyclischen Bromids (48) die gleichen Disproportionierungsprodukte wie bei der Verwendung der isomeren

Schema der carbanionischen und radikalischen Umlagerungsmöglichkeiten



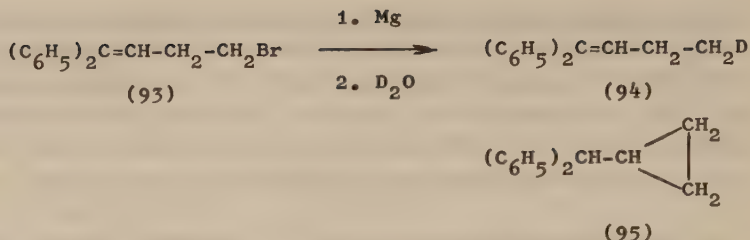
offenkettigen Verbindung (49) entstanden. Dies ergab sich ganz zwangsläufig, wenn jeweils das gleiche offenkettige Radikal (85) aufgetreten war. Die cyclischen Radikale (84) und auch (87) mußten sich folglich in diese offenkettige Radikale (85) bzw. (88) umgelagert und auf diese Weise die gleichen Disproportionierungsprodukte geliefert haben.

Aus photolytischen Untersuchungen⁷²⁾ unsubstituierter Allylcarbinyl- (91) und Cyclopropylcarbinylperoxide (92) geht die größere Stabilität des unsubstituierten Allylcarbinyl-Radikals gegenüber dem Cyclopropylcarbinyl-Radikal hervor:



In unseren Beispielen waren die offenkettigen Allylcarbinyl-Radikale (85) und (88) durch den induktiven und mesomeren Effekt der beiden Methylgruppen am α -Kohlenstoffatom zusätzlich energetisch begünstigt. Der "gem.-Dialkyl-Effekt" war im Vergleich dazu nicht groß genug, um die cyclischen Radikale (84) und (87) zu stabilisieren.

Radikalumlagerungen während der Grignardbildung wurden auch bei ähnlichen Systemen beobachtet²⁷⁾: Setzt man z. B. 4-Brom-1,1-diphenyl-1-buten (93) mit Magnesium um und hydrolysiert die entstandene Grignardverbindung mit D_2O , so erhält man neben (94) auch 3% deuteriumfreies (95):

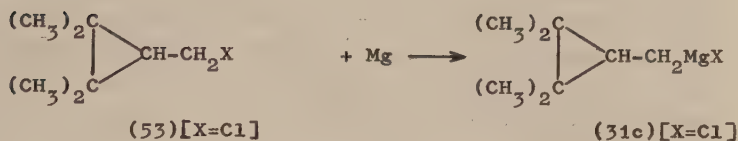
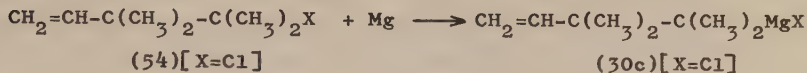


Bei der Grignardbildung hatte sich hier das intermediär gebildete offenkettige Radikal zum Teil in das isomere cyclische Radikal umgelagert. In diesem Beispiel ist das cyclische Radikal durch die beiden Phenylgruppen besonders stabilisiert. Die Reaktion mit dem Lösungsmittel lieferte schließlich den Kohlenwasserstoff (95).

6.1. Grignardreaktionen der Chloride (53)/(54)[X=Cl] (s. Schema S. 42)

Die Ausbeute an Grignardverbindung bei der Umsetzung eines primären, organischen Bromids mit Magnesium ist nur wenig geringer als bei der Verwendung eines analogen Chlorids⁷⁴⁾. Bei der Reaktion eines tertiären Halogenids jedoch erzielt man mit dem Chlorid weitaus bessere Ausbeuten an tertiärer Grignardverbindung, da die intermediär auftretenden tertiären Radikale offensichtlich leichter mit MgCl als mit MgBr kombinieren. So erhält man beispielsweise t-Butylmagnesiumbromid nur zu 25% d. Th.⁷⁵⁾, t-Butylmagnesiumchlorid dagegen zu 80% d. Th.⁷⁶⁾. Da die Ausbeute außerdem mit wachsender Kettenlänge des Alkylrestes zusätzlich stark abnimmt, hatte man bei der Umsetzung der Bromide (53)/(54) [X=Br] mit Magnesium nur Disproportionierungsprodukte erhalten (Kapitel 5). Mit der Verwendung der analogen Chloride (53)/(54)[X=Cl] hoffte man, radikalische Nebenreaktionen

einschränken zu können. Auf diese Weise konnte man auch tatsächlich die metallorganischen Verbindungen (30c)/(31c) [X=Cl] erhalten.



Da die Grignardverbindungen (30c)/(31c) [X=Br] (s. Kapitel 5) nicht hergestellt werden konnten, andererseits aber in diesem Kapitel 6 nur die Grignardverbindungen (30c)/(31c) [X=Cl] besprochen werden, soll ihre Bezeichnungsweise durch das Weglassen von [X=Cl] vereinfacht werden.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Bromiden war die Reaktivität der Chloride (53) [X=Cl] und insbesondere (54) [X=Cl] gegenüber Magnesium sehr gering⁷⁷⁾. Um die Grignardreaktion leichter in Gang zu bringen, aktiviert man normalerweise die Metalloberfläche mit Hilfe von Startreagenzien, z. B. Jod oder Äthylenbromid. Letztere Verbindung wurde in unseren Versuchen verwendet. Die bei der Reaktion mit Magnesium entstandene, geringe Menge an Magnesiumbromid hatte keinen Einfluß auf die Umlagerungsergebnisse.

Alle Umlagerungsversuche wurden in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Wegen seines gegenüber Diäthyläther höheren Siedepunktes von 66° war es geeignet, die Grignardreaktion bei erhöhter Temperatur (ca. 50°) schnell in Gang zu bringen.

Die Grignardlösungen wurden unmittelbar nach ihrer Darstellung NMR-spektroskopisch vermessen. Bereits zu diesem Zeitpunkt war das α-Methylensignal der cyclischen Verbin-

dung (31c), ein Dublett bei $\tau = 10,9$, erkennbar. Ihre Konzentration war jedoch bedeutend höher als es dem Anteil an cyclischem Chlorid (53)[X=Cl] im eingesetzten Isomerengemisch (53)/(54)[X=Cl] entsprach. Wegen der relativ hohen Temperatur während der Grignarddarstellung hatte sich einerseits ein Teil der offenkettigen Grignardverbindung (30c) bereits in die cyclische (31c) umgelagert. Die Hauptursache für den großen Anteil an (31c) kurz nach der Grignarddarstellung bestand jedoch in der unterschiedlichen Grignardausbeute: so lieferte das tertiäre Chlorid (54)[X=Cl] nur ca. 5-6%, das primäre Chlorid (53)[X=Cl] ca. 75% an magnesiumorganischer Verbindung. Je nach der Zusammensetzung des Chloridgemisches (53)/(54)[X=Cl] schwankten deshalb die Ausbeuten der Grignardverbindungen (30c)/(31c) zwischen 5% und optimal 35%. Die Möglichkeit der Ausbeutebestimmung ist im "Experimentellen Teil" erläutert.

Wegen der großen Übereinstimmung der NMR-Spektren mit denen, die man bei den Umsetzungen der analogen Bromide (53)/(54) [X=Br] mit Magnesium erhalten hatte, waren in allen Fällen offensichtlich die gleichen Nebenprodukte (89)/(90) entstanden.

Eine Abnahme der Vinylprotonen-Signale während der Umlagerung der offenkettigen Grignardverbindung (30c) in die stabilere cyclische (31c) konnte nur in konzentrierteren Lösungen beobachtet werden. War die Grignardausbeute, infolge nur geringen Anteils an cyclischem Chlorid (53)[X=Cl] im eingesetzten Isomerengemisch (53)/(54)[X=Cl], niedrig ausgefallen, so war eine derartige Abnahme der Signalintensität im Vinylbereich relativ klein gegenüber der großen Menge der übrigen Vinylprotonen-Signale, die den Nebenprodukten (89)/(90) angehörten. Eine derartig kleine Abnahme, in Bezug auf die gesamten Vinylprotonen, lag im Bereich des Integrationsfehlers, so daß ihre Bestimmung wegen der geringen Genauigkeit nicht möglich war. In den konzentrierteren Lösungen konnte eine Abnahme von (30c) nur zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) festgestellt werden. Nach einiger Zeit war die Menge an (30c) gegenüber

den Nebenprodukten (89)/(90) wieder sehr klein ($<2\%$), so daß sich die Konzentration an (30c) im eingestellten Gleichgewicht in keinem Fall aus der Integration der Vinylprotonen entnehmen ließ.

Die Zunahme der cyclischen Grignardverbindung (31c) konnte anhand der Erhöhung ihres Carbanionen-Signals gut beobachtet werden. Nach der folgenden Gleichung ließ sich der prozentuale Anteil der cyclischen Grignardverbindung (31c) berechnen. Die im Nenner stehende Summe entspricht der insgesamt umgesetzten Chloridmenge (53)/(54)[X=Cl]; der erste Summand ist der Integrationswert der (=CH-)-Protonen im Vinylbereich des Spektrums. Die beiden Nebenprodukte (89)/(90) und die tertiäre Grignardverbindung (30c) besitzen jeweils 1 (=CH-)-Proton.

$$\% (31c) = \frac{\frac{1}{2} [\alpha\text{-CH}_2]_{(31c)} \times 100}{[\text{=CH-}]_{(30c)(89)(90)} + \frac{1}{2} [\alpha\text{-CH}_2]_{(31c)}}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung erhielt man bei der ersten Untersuchung U 1 für den Umlagerungsbeginn 4,5%, nach drei Stunden bei 80° 11,8% an (31c), bezogen auf die eingesetzte Chloridmenge. Damit war zwar die Zunahme von (31c) bewiesen, der Anteil an (30c) im Gleichgewicht $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ war jedoch unbekannt.

Auch im Bereich $\tau = 8,9\text{--}9,3$ verhinderten die Protonensignale der Nebenprodukte (89)/(90) eine Konzentrationsbestimmung von (30c). Auch in diesem Bereich des Spektrums konnte die Zunahme der cyclischen Grignardverbindung (31c) beobachtet werden: Zunahme zweier Singulets ($\tau = 9,10$ und $9,26$; $2 \times 6H$, $4CH_3$ am Cyclopropanring) und eines Triplets ($\tau = 9,63$; $1H$ am Cyclopropanring).

6.2. Das Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c)

In dem folgendem Umlagerungsexperiment U 2 wurde die Zunahme der cyclischen Grignardverbindung (31c) bis zum Erreichen einer konstanten Konzentration NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach obiger Gleichung (s. S. 47) erhielt man für (31c) folgenden prozentualen Anteil, bezogen auf die eingesetzte Chloridmenge (53)/(54) [X=Cl].

Zeit Tage	U 2a (23°) % (31c)	Zeit Stunden	U 2b (80°) % (31c)
2	1,73	3	5,10
4	2,63	6	4,60
7	4,60	9	4,65
10	5,26	12	4,60
14	5,21	15	4,35
		18	4,60
		27	4,50
		39	5,10
		62	4,90
		350	4,40

Wie man hieraus erkennt, nahm (31c) bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von etwa 3-4 Tagen zu, bei 80° war der Gleichgewichtswert schon nach drei Stunden eingestellt.

Nach vierzehntägiger Umlagerungsdauer bei Raumtemperatur führte man die Grignardverbindungen (30c)/(31c) in ihre Ester (76c)/(77c) über (s. Kapitel 4.2.). Ihre gaschromatographische Analyse ergab einen Anteil für (30c) = 12%, bezogen auf (30c)+(31c) = 100%.

Die soeben aufgezeigte Methode zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit ist jedoch ziemlich ungenau. In den folgenden Umlagerungsversuchen U 3 und U 4 wurde deshalb das Verhältnis der beiden Grignardverbindungen (30c):(31c) nur noch

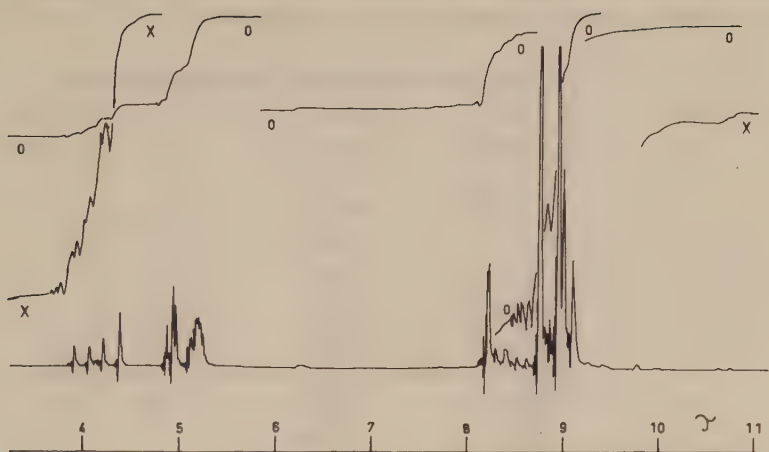


Abb. 6.2.1.: NMR-Spektrum des Umlagerungsexperimentes U 2a in THF- d_8 , aufgenommen nach zwei Tagen bei Raumtemperatur.

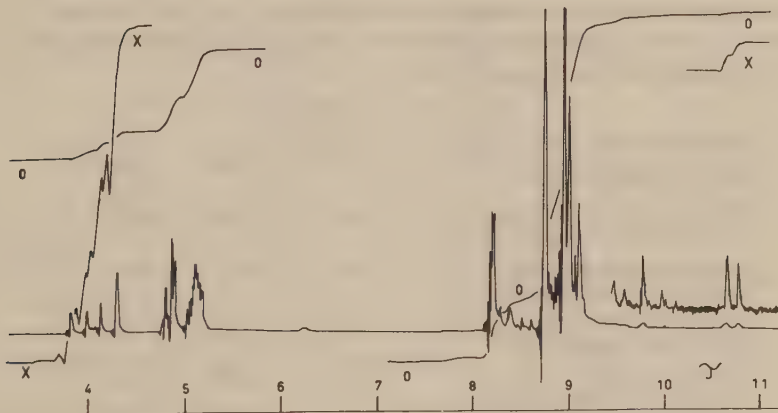


Abb. 6.2.2.: NMR-Spektrum des Umlagerungsexperimentes U 2a in THF- d_8 , aufgenommen nach Einstellung des Gleichgewichts $(30c) \rightleftharpoons (31c)$.

durch gaschromatographische Analyse ihrer Reaktionsprodukte (Carbonsäureester, s. Kapitel 4.2.) bestimmt:

Zeit Tage	Umlagerungsversuche bei Raumtemperatur	
	U 3 % (30c) ^{x)}	U 4 % (30c) ^{x)}
1	79,3	48,8
2	46,4	2,3
3	34,7	0,4
4	16,2	0,3
5	9,9	
8	6,75	
32	3,25	
72	3,35	0,16

x) bezogen auf (30c)+(31c) = 100%

Wie aus den Tabellen U 2a, U 3 und U 4 deutlich hervorgeht, wichen sowohl die Umlagerungsgeschwindigkeiten als auch die Gleichgewichtswerte stark voneinander ab. Zur Aufklärung der Ursache verglich man zunächst die Reaktionsbedingungen für diese Umlagerungsversuche.

	U 2a	U 3	U 4
Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur	3-4 Tage	2-3 Tage	6-8 Stunden
Anteil (30c) im eingestellten Gleichgewicht	12%	3,35%	0,16%
Chloridkonzentration (53)/(54) [X=Cl] Mol/l THF	3,0	1,2	0,6
Nebenprodukte (89)/(90) Mol/l THF	2,83	1,12	0,55
Konzentration (30c)/(31c) Mol/l THF	0,17	0,08	0,05
Reaktionstemperatur bei der Darstellung der Grignardverbindungen	ca. 5°,	23°,	50°

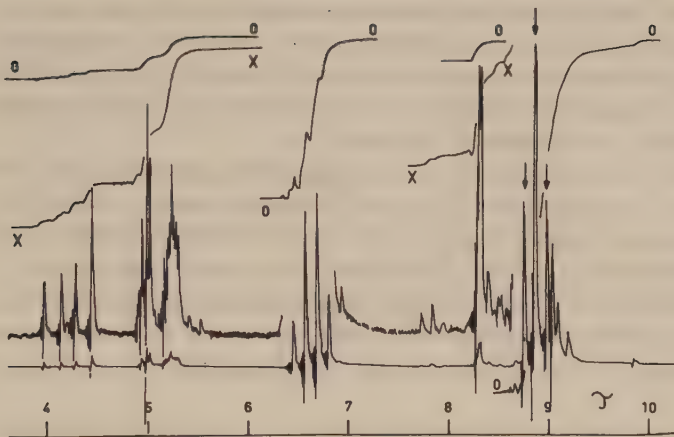


Abb. 6.2.3.: NMR-Spektrum der Disproportionierungsprodukte (89)/(90) in Gegenwart von Diäthyläther (Äther-Triplett siehe Pfeile).

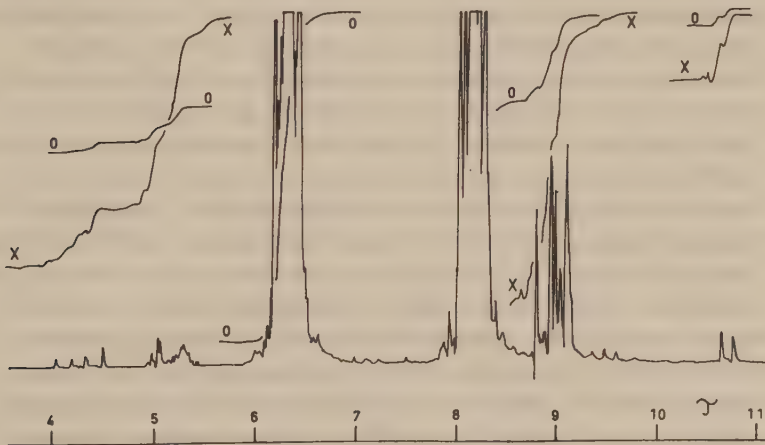


Abb. 6.2.4.: NMR-Spektrum des Umlagerungsexperimentes U 6b (s. S. 54, 55) nach Einstellung des Gleichgewichts $(30c) \rightleftharpoons (31c)$.

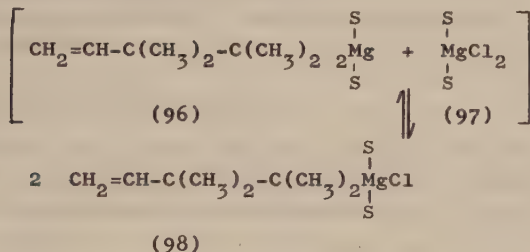
Die Reaktionstemperatur in U 2 wurde besonders niedrig gewählt, um die Einstellung des Gleichgewichts (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) während der Darstellung der Grignardverbindung zu verlangsamen. Auf diese Weise erreichte man eine hohe Anfangskonzentration an (30c) gegenüber (31c), so daß die darauffolgenden Konzentrationsänderungen, Abnahme von (30c), Zunahme von (31c), gut erkennbar waren.

Wie in U 2 war auch in U 3 die Chloridkonzentration relativ hoch; so genügte auch hier eine verhältnismäßig niedrige Temperatur, um die Reaktion des Chlorids (53)/(54) $[X=Cl]$ mit Magnesium in Gang zu bringen. Für einen eventuellen Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und den bisherigen Umlagerungsergebnissen konnte jedoch zu diesem Zeitpunkt der Arbeit keine einleuchtende Erklärung gefunden werden.

Die verschiedenen Ergebnisse für U 2, U 3 und U 4 sollten nach diesem Vergleich, so vermutete man zunächst, in erster Linie auf die unterschiedlichen Konzentrationen der Grignardverbindungen (30c)/(31c) zurückzuführen sein. Doch wurde eine derartig stark ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit in ähnlichen Umlagerungen, wie z. B. (22) $\rightleftharpoons$ (24) (s. S. 6), nicht beobachtet. In jener Umlagerung hatte sich die Gleichgewichtskonstante K von 6,5 auf nur 7,1 erhöht, als die Konzentration der Grignardverbindungen von 0,6 auf 1,3 Mol/l zunahm. Im Gegensatz dazu verringerte sich in unserem Beispiel die Konstante mit zunehmender Konzentration: ca. 624 in U 4, ca. 8 in U 2a.

Eine derartig große, konzentrationsabhängige Gleichgewichtsverschiebung wäre theoretisch nur schwierig erklärbar: Demnach sollte in der konzentrierteren Lösung (0,17 Mol/l) die tertiäre Grignardverbindung (30c) besser und die primäre (31c) weniger gut stabilisiert sein als in der verdünnten (0,05 Mol/l). Derartige Stabilitätsveränderungen könnten jedoch nur auf unterschiedliche Solvation zurückzuführen sein. Wie aber aus Molekulargewichtsbestimmungen bekannt ist^{78,79)}, besitzen die Grignardverbindungen in THF im Konzentrationsbereich von 0,04 - 0,40 Mol/l, wie er in unseren

gesamten Untersuchungen vorlag, ausschließlich monomere Formen⁸⁰⁻⁸⁷⁾. (30c) und (31c) sollten sich deshalb nicht durch das Auftreten verschiedener Assoziationszustände energetisch unterscheiden. Ihre Strukturen sind deshalb recht einfach und durch das folgende Schlenkgleichgewicht gegeben; z. B. für (30c):



S = Solvens = THF

Im allgemeinen ist jedoch die Lage des Schlenkgleichgewichts in THF unabhängig von der Konzentration der Grignardverbindung⁸⁶⁾. Auch deren Substituenten in α -Stellung hätten nur einen geringen Einfluß, wie vergleichbare Messungen der Methyl- und t-Butyl-Grignardverbindungen ergaben⁸⁶⁾. Somit sollte auch das Schlenkgleichgewicht (96)+(97) $\rightleftharpoons$ 2(98) unabhängig von den jeweiligen Grignardkonzentrationen, (30c) + (31c) = 0,04-0,4 Mol/l sein; auch der Anteil der tertiären Grignardverbindung (30c) an der Gesamtkonzentration (30c) + (31c) sollte dabei keine Rolle spielen. Trotz der verschiedenen Konzentrationsverhältnisse, (30c)+(31c) pro Menge THF, in den bisherigen Umlagerungsversuchen, lagen also stets in etwa die gleichen Solvatationsbedingungen vor.

Eventuell könnte jedoch das Magnesium in den Grignardverbindungen (30c)/(31c) mit den Doppelbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (89)/(90) in Wechselwirkung treten, und damit das koordinierte Solvensmolekül verdrängt werden. Wie man nachgewiesen hat⁸⁸⁾, bestehen solche Wechselwirkungen - Konkurrenzreaktionen der Solvatation - z. B. bei 3-Butenyllithium. Je nach dem Mengenverhältnis (30c)/(31c)

zu (89)/(90) sollten sich demnach die Solvatationsbedingungen verschieden stark verändern.

Auf Grund dieser Überlegungen entschloß man sich, in den folgenden Untersuchungen die Reaktionsbedingungen dementsprechend zu variieren. Damit sollte geprüft werden, ob die Gleichgewichtswerte für $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ tatsächlich vom Verhältnis der Grignardverbindungen $(30c)/(31c)$ zum Lösungsmittel bzw. zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (89)/(90) abhängig sind.

In die Grignardlösung von U 3 wurde direkt die gleiche Menge an absolutem THF destilliert. Infolge dieser Verdünnung besaß die neue Lösung U 3a die gleiche Konzentration wie U 4. Der Anteil an (30c) in U 3a änderte sich jedoch gegenüber U 3 überhaupt nicht: man fand nach weiteren vier Tagen 3,24% (stets bezogen auf $(30c)+(31c)=100\%$!).

Weiterhin wurde eine Umsetzung mit besonders hoher Chloridkonzentration (U 5a) durchgeführt. Trotz der gegenüber U 2 und U 3 stark erhöhten Grignardkonzentration von 0,29 Mol/l ermittelte man hier nach 35 Tagen den relativ geringen Anteil an (30c) von 2,69%; weitere Verdünnung eines Teils der (U 5a)-Lösung mit THF im Verhältnis 1:1 (= U 5b) hatte wiederum keine Änderung des Anteils von (30c) zur Folge: nach weiteren vier Tagen erhielt man 2,78%.

Andererseits wurde eine verdünnte Grignardlösung (U 6a), die nach 13 Tagen nur noch 0,29% an (30c) enthielt, eingengt. Durch Anlegen eines schwachen Vakuums entfernte man vorsichtig das Lösungsmittel zur Hälfte und die höher siedenden Kohlenwasserstoffe (89)/(90) um etwa ein Drittel. In der nun konzentrierteren Lösung U 6b lag der Anteil an (30c) nach weiteren vier Tagen in unveränderter Höhe vor: 0,26%.

Völlig verwirrend war das Ergebnis des Umlagerungsversuches U 7a: Obwohl die Konzentration der Grignardverbindung mit 0,41 Mol/l THF einen Maximalwert erreichte, ermittelte man für (30c) den sehr kleinen Anteil von 0,18%.

Eine Übersicht über die zuletzt genannten Umlagerungsversuche U 3a, U 5a, U 5b, U 6a, U 6b und U 7a ist in der fol-

genden Tabelle zusammengestellt:

	U 3a	U 5a	U 5b	U 6a	U 6b	U 7a
Anteil (30c) im eingestellten Gleichgewicht	3,24%	2,69%	2,78%	0,29%	0,26%	0,18%
Chloridkonzentration (53)/(54)[X=Cl] Mol/l THF	x)	4,25	x)	0,6	x)	1,5
Nebenprodukte (89)/(90) Mol/l THF	0,55	3,96	1,98	0,42	0,54	1,09
Konzentration (30c)/(31c) Mol/l THF	0,04	0,29	0,15	0,18	0,36	0,41

x): Die ursprünglichen Lösungen (U 3, U 5a, U 6a) wurden verdünnt bzw. konzentriert. In diesen Fällen wurde kein zusätzliches Chlorid (53)/(54)[X=Cl] zugesetzt.

Zusammenfassend ergibt sich hieraus: Die große Änderung des Anteils an (30c) im Gleichgewicht $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ war nicht vom Mengenverhältnis der Grignardverbindungen zum Lösungsmittel abhängig, wie man wegen der ersten Ergebnisse in U 2, U 3 und U 4 zunächst vermutet hatte.

Auch der verschiedenen große Anteil der Nebenprodukte (89)/(90) in Bezug auf die Grignardverbindungen (30c)/(31c) hatte keinen gleichgewichtsverschiebenden Einfluß, wie ein Vergleich der letzten Umlagerungsergebnisse deutlich veranschaulichte.

6.3. Weitere Variationen der Solvatationsverhältnisse

Um die Ursache für die verschiedenen Gleichgewichtswerte aufzuklären, stellte man nun folgende Überlegungen an. Die Stabilität der Grignardverbindungen (30c) und (31c), und damit der Gleichgewichtswert, hängt in erster Linie von der Art ihrer Solvation ab. Wird die Solvation einer dieser Verbindungen durch den Einfluß einer, bis jetzt noch unbekannten Substanz besonders verstärkt, so muß sich das Gleichgewicht $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ zu Gunsten der nun besser stabilisierten

Grignardverbindung verschieben.

Bekanntlich⁸⁹⁻⁹⁸⁾ werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Grignardverbindung bereits durch geringe Mengen an Sauerstoff, Feuchtigkeit und metallischen Verunreinigungen stark beeinflusst. Die aus einer Grignardverbindung und Sauerstoff gebildeten Alkoxide können mit Hilfe ihrer freien Elektronenpaare am Sauerstoff die übrigen Grignardmoleküle solvatisieren und damit das Solvens teilweise verdrängen⁸⁹⁻⁹¹⁾. Ferner katalysieren Alkoxide den Alkylgruppenaustausch zwischen den Mono- und Dialkylverbindungen des Schlenkgleichgewichts $(96)+(97) \rightleftharpoons 2(98)^{86)}$. Da ein derartiger Alkylgruppenaustausch bei tertiären Grignardverbindungen besonders stark behindert ist⁸⁶⁾, könnte dieser durch zusätzliche Alkoxide beschleunigt werden.

In unserem Fall sollte mit Hilfe von zusätzlichen Alkoxiden geprüft werden, ob sich unter den damit veränderten Solvationsbedingungen das Gleichgewicht $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ verschieben lassen würde. Bestünde diese Möglichkeit, so könnten die unterschiedlichen Gleichgewichtswerte in den bisherigen Umlagerungsversuchen indirekt durch Sauerstoffspuren hervorgerufen worden sein.

In 10 ml der in U 6a und U 7a erhaltenen Grignardlösungen wurden nach beendeter Gleichgewichtseinstellung 2 ml (U 6c) bzw. 15 ml (U 7b) Luft mittels einer Gasspritze eingeblasen. Unmittelbar nach der Darstellung wurde eine weitere Lösung halbiert: der eine Teil (U 8a) diente als Vergleichslösung, in den anderen (10 ml) wurden sofort 15 ml Luft eingeblasen (U 8b). Dadurch war in U 8b der Anteil des tertiären Alkoxids, das ja aus der tertiären Grignardverbindung (30c) entstanden war, besonders hoch. Nach achttägigem Stehen, gerechnet vom Zeitpunkt der Luftzugabe, wurden U 6c und U 7b aufgearbeitet und analysiert; für U 8a und U 8b wählte man eine Umlagerungszeit von 15 Tagen. Wie gewöhnlich wurden alle Proben bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	U 6c	U 7b	U 8a	U 8b
Anteil (30c) im eingestellten Gleichgewicht	0,20%	0,10%	0,10%	0,10%
Konzentration der Grignardverbindungen (30c)/(31c) Mol/l THF vor der Luftzugabe	0,18	0,41	0,06	0,06
(30c)/(31c) mMol pro 1 ml Luft	0,9	0,27	---	0,04

Da sich offensichtlich der Gleichgewichtswert für $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ nach dem Zusatz von Sauerstoff zur Grignardlösung nicht wesentlich verändert hatte, konnten die entstandenen Alkoxide, trotz ihrer Beteiligung an der Solvatation der beiden Grignardverbindungen, (30c) und (31c), den Stabilitätsunterschied zwischen beiden offensichtlich nicht verändern. Die verschiedenen Gleichgewichtswerte für $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ in den Experimenten U 2 - U 7 können deshalb nicht durch verschieden große Mengen an Alkoxiden verursacht worden sein.

Verschiedene Mengen an Feuchtigkeitsspuren in den einzelnen Grignardlösungen hätten Hydrolyse der metallorganischen Verbindung und dementsprechend große Konzentrationen an basischen Magnesiumsalzen zur Folge. Obwohl gewissenhaft unter trockenem Inertgas gearbeitet wurde, sollte dennoch ein davon ausgehender Einfluß auf die Gleichgewichtseinstellung⁹²⁾ $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ durch geeignete Experimente ausgeschlossen werden. Zu jeweils 10 ml Lösung von U 6a und U 6b wurden nach beendeter Gleichgewichtseinstellung 1 bzw. 3 μ l Wasser hinzugefügt (U 6a $\rightarrow$ U 6d, U 6b $\rightarrow$ U 6e), so daß 3 bzw. 5% der Grignardverbindungen (30c) und (31c) hydrolysiert wurden. Nach acht Tagen wurden die Lösungen aufgearbeitet und analysiert.

Da auch aus dem Magnesium stammende Verunreinigungen (Spuren von Übergangsmetallen) die Einstellung des Schlenkgleichgewichts verschieben können⁹²⁻⁹⁸⁾, wurde eine weitere Umlagerung (U 9) mit Magnesiumspänen der Firma Dow Chemical Co. durchgeführt. Das Magnesium dieser Firma war gegenüber dem sonst verwendeten der Firma Johnson Matthey Ltd. noch ein

zusätzliches drittes Mal sublimiert. Diese Lösung wurde nach 16 Tagen aufgearbeitet und analysiert. Die Ergebnisse der zuletzt genannten Umlagerungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

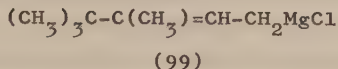
	U 6a	U 6d	U 6b	U 6e	U 9
Anteil (30c) im eingestellten Gleichgewicht	0,29%	0,45%	0,26%	0,40%	0,17%
Konzentration der Grignardverbindungen (30c)/(31c) Mol/l THF vor der Wasserzugabe	0,18		0,36		0,11
Wasserzusatz:	----	1 μ l	----	3 μ l	----
bezogen auf (30c)+(31c)=100%	----	ca. 3%	----	ca. 5%	----
Verwendung des dreifach sublimierten Magnesiums	----	----	----	----	+

Die geringe, scheinbare Verschiebung des Gleichgewichts (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) zu Gunsten der offenkettigen Grignardverbindung (30c) in U 6d und U 6e lag innerhalb des Fehlerbereichs der Messung. Nach diesen experimentellen Ergebnissen blieb die Ursache für die starken Schwankungen der Gleichgewichtswerte weiterhin unklar.

In den bisher durchgeführten Umlagerungsversuchen war es nie gelungen, den einmal eingestellten Gleichgewichtswert nachträglich zu verändern. Man hatte fast alle möglichen Parameter des Systems variiert: die gegenseitigen Mengenverhältnisse Lösungsmittel - Grignardverbindung - Nebenprodukte, die Qualität des Lösungsmittels (Wasser- und Sauerstoffzugabe) und des Magnesiums (Verwendung von Magnesium mit verschiedenem Reinheitsgrad).

Zum eventuellen Einfluß von Verunreinigungen im eingesetzten Chlorid (53)/(54)[X=Cl] ist folgendes zu bemerken. Das eingesetzte Chloridgemisch (53)/(54)[X=Cl] war analysenrein. Je nach den Darstellungsbedingungen enthielt es jedoch 1-5% eines isomeren Chlorids, 1-Chlor-3,4,4-dimethyl-2-penten (55). Trotz der identischen Zusammensetzung des in U 3 und U 4 eingesetzten Chloridgemisches wichen die gefundenen

Gleichgewichtswerte dennoch stark voneinander ab. Nun könnte aber das isomere Chlorid (55) wegen seiner allylischen Struktur in U 4 nur Kopplungsprodukte geliefert haben, da es bei relativ hoher Temperatur (ca. 50°) mit Magnesium umgesetzt wurde; bei der tieferen Reaktionstemperatur in U 3 sollte dagegen zum Teil die Grignardverbindung (99) entstanden sein.



Sollte sich diese stabile, allylische Grignardverbindung (99) an die tertiäre Grignardverbindung (30c) assoziieren und diese damit derartig stabilisieren, daß deren Anteil im Gleichgewicht $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ von 0,16% in U 4 auf 12% in U 2 ansteigen könnte?

Der Einfluß einer zusätzlichen Grignardverbindung auf die Gleichgewichtslage in $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ wurde nun in den Experimenten U 10 - U 11 nachgeprüft.

Man gab zu 8 ml Grignardlösung aus $(30c)/(31c)$ (= U 10a) 1,5 ml einer Lösung aus Äthylmagnesiumchlorid (100) in THF, so daß der Wert für das Konzentrationsverhältnis $(30c)/(31c):(100)$ etwa 0,67 betrug (= U 10b). In die restliche Lösung U 10a, in der noch überschüssiges Magnesium vorhanden war, wurde das bei Raumtemperatur gasförmige Äthylchlorid nach vorheriger Trocknung über CaCl_2 eingeleitet. In dieser Lösung U 10c entstand ein großer Überschuß an Äthylmagnesiumchlorid (100) gegenüber $(30c)/(31c)$. Wegen des dabei ausgefallenen Niederschlags, der sicherlich eine große Menge an metallorganischer Verbindung enthielt, konnte jedoch für U 10c keine Konzentrationsbestimmung der hier vorhandenen Grignardverbindungen $(30c)/(31c)$ und (100) durchgeführt werden.

Zu einem Teil einer weiteren Grignardlösung (U 11a), in der die Konzentration an $(30c)/(31c)$ 0,55 Mol/l betrug, wurde analog zu U 10c in Gegenwart von überschüssigem Magnesium Äthylchlorid eingeleitet (= U 11b). Da jedoch hier in U 11b die Äthylchloridzugabe bereits nach kurzer Zeit

abgebrochen wurde, erhielt man eine klare Lösung ohne Niederschlag. Das für U 11b bestimmte Konzentrationsverhältnis (30c)/(31c):(100) betrug ca. 0,36.

Die zusätzliche Grignardverbindung (100) war also in U 10b, U 11b und U 10c stets im Überschuß vorhanden, und zwar in zunehmendem Maße in der eben genannten Reihenfolge der Umlagerungsversuche. Ein gleichgewichtsverschiebender Effekt sollte deshalb deutlich erkennbar sein.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	U 10a	U 10b	U 10c	U 11a	U 11b
Anteil (30c) im eingestellten Gleichgewicht	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	0,2%
Zugesetzte Grignardverbindung C_2H_5MgCl (100)	-----	+	+	-----	+
Verhältnis (30c)/(31c):(100)	-----	0,67	x)	-----	0,36

x): Hier war (100) im großen Überschuß vorhanden.

Mit diesen und den vorherigen Ergebnissen stand eindeutig fest: Selbst wenn die Umgebung der beiden Grignardverbindungen (30c)/(31c), und damit ihre Solvation, stark verändert wurde, konnte das ursprünglich eingestellte Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) nicht mehr verschoben werden. Infolgedessen wurde also die primäre (30c) wie die tertiäre (31c) Grignardverbindung stets in gleichem Maße stabilisiert oder destabilisiert.

6.4. Störungsmöglichkeiten bei der Gleichgewichtseinstellung (30c) $\rightleftharpoons$ (31c)

Der jeweils gemessene Anteil der tertiären Grignardverbindung (30c), bezogen auf die Konzentration (30c)/(31c)=100%, ist selbstverständlich nur dann ein echter Gleichgewichtswert, wenn sich zum Zeitpunkt seiner Messung das Gleich-

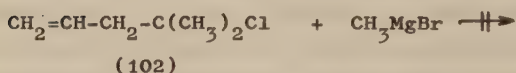
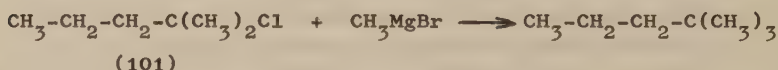
gewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) vollkommen eingestellt hatte. Diese Bedingung war sicherlich erfüllt, wenn der Anteil an (30c) einen konstanten Wert erreicht hatte, der sich auch nach längerer Zeit nicht mehr veränderte. Dies traf offensichtlich bei den Umlagerungsversuchen U 3 und U 4 zu. Die nach wenigen Tagen erreichten Konzentrationsverhältnisse (30c): (31c)=3:97 bzw. 0,2:99,8 hatten sich - selbst nach weiteren neun Wochen - nicht mehr verändert.

Keinen echten Gleichgewichtswert würde man erhalten, wenn sich etwa die tertiäre Grignardverbindung (30c) langsam zersetzen würde. In diesem Fall wäre ihr Anteil geringer als der echte Gleichgewichtswert. Um diese Störung des Gleichgewichts (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) auszugleichen, müßte sich die cyclische Grignardverbindung (31c) in die offenkettige (30c) umlagern, so daß sich nach einiger Zeit beide Grignardverbindungen, (30c) und (31c), völlig zersetzt hätten. Der niedrige Anteil an (30c) in U 4 kann jedoch nicht auf eine Zersetzung dieser Grignardverbindung (30c) zurückgeführt werden: Selbst nach 350 Stunden bei 80° konnten im NMR-Spektrum keine zusätzlichen Nebenprodukte beobachtet werden, die auf eine Zersetzung schließen ließen.

Andererseits könnte der relativ hohe Anteil an (30c) im Experiment U 2 (12%) eventuell keinen echten Gleichgewichtswert darstellen. Nimmt man z. B. an, das reaktionsträge, tertiäre Chlorid (54)[X=Cl] habe im Gegensatz zum primären Chlorid (53)[X=Cl] wegen der tiefen Reaktionstemperatur von ca. 5° nicht quantitativ mit dem Magnesium reagiert. Somit würde doch die entsprechende, offenkettige Grignardverbindung (30c) zum Teil erst während der Umlagerung aus dem überschüssigem Chlorid (54)[X=Cl] und dem noch vorhandenen Magnesium entstehen. Eine Messung zu einem Zeitpunkt, zu dem normalerweise das Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) bereits vollkommen eingestellt wäre, erbrächte deshalb in diesem Fall einen zu hohen Wert für (30c).

Dies mag vielleicht für U 2 zutreffen; im Experiment U 3, wo ebenfalls ein hoher Anteil an (30c) gefunden wurde, war jedoch die Grignardlösung vom überschüssigem Magnesium

abgetrennt worden. In diesem Fall (U 3) könnte überschüssiges Chlorid (54)[X=Cl] eventuell durch Wurtzkopplung mit der cyclischen Grignardverbindung (31c) das Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) stören. Damit könnte man scheinbar die in U 3 gefundene, langsamere Einstellung des Gleichgewichts (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) erklären. Sobald jedoch das überschüssige Chlorid (54)[X=Cl] für diese Kopplungsreaktion aufgebraucht wäre, sollte sich doch der echte Gleichgewichtswert einstellen. Da sich der in U 3 vorliegende, gegenüber U 4 hohe Anteil an (30c) von ca. 3% selbst nach zwei Monaten nicht mehr veränderte, konnte dieser nicht durch Kopplungsreaktionen (31c)+(54)[X=Cl] entstanden sein. Eine Kopplungsreaktion mit der Grignardverbindung wurde außerdem nur bei allylischen Halogeniden beobachtet. Eine Doppelbindung in 3-Stellung zum tertiären Chlorid scheint eher eine derartige Reaktion zu verhindern: So reagiert das gesättigte Chlorid (101) sehr gut mit Methylmagnesiumbromid, die ungesättigte Verbindung (102) dagegen überhaupt nicht⁹⁹⁾:



Da man sich aber nicht vorstellen konnte, auf welche Weise in U 3 überschüssiges Chlorid (54)[X=Cl] das Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) ansonsten beeinflussen konnte, wurde folgende Untersuchung durchgeführt. Eine Grignardlösung aus (30c)/(31c) wurde zunächst in Gegenwart von Magnesium mehrere Stunden bei ca. 50° erhitzt (U 12a), so daß anschließend sicherlich kein überschüssiges Chlorid (54)[X=Cl] mehr vorhanden war. Danach wurde vom restlichen Magnesium abgetrennt. Ein Teil dieser Lösung wurde nach 19 Tagen analysiert (U 12a); (30c) war nur noch in Spuren (<0,1%) vorhanden. Zur Restlösung gab man nun das Chlorid (54)[X=Cl] (= U 12b); nach einer

weiteren Woche hatte sich der Anteil an (30c) stark erhöht: man fand 1,06% !

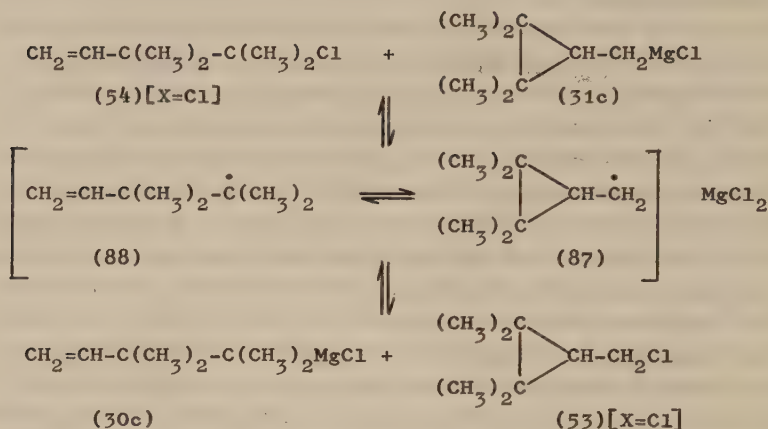
Wie man aus weiteren Versuchen erkannte, lag der Gleichgewichtswert von (30c) immer dann weit unter 0,1%, wenn man analog zu U 12a dafür sorgte, daß kein überschüssiges Chlorid (54)[X=Cl] mehr in der Grignardlösung vorhanden war. Dieser äußerst geringe, nicht mehr exakt meßbare Anteil an (30c) im Gleichgewicht $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ ist also der echte Gleichgewichtswert; alle anderen, zum Teil bedeutend höheren Werte, die man in den übrigen Untersuchungen gefunden hatte, sollten dagegen auf den Einfluß überschüssigen Chlorids (54)[X=Cl] zurückzuführen sein.

Gegenüber dem isomeren, primären Chlorid (53)[X=Cl] war die Reaktivität dieses tertiären Chlorids (54)[X=Cl] sehr gering (s. S. 45). Aus diesem Grund bestand bei niedrigeren Reaktionstemperaturen die Wahrscheinlichkeit, daß sich (54)[X=Cl] teilweise nicht mit Magnesium umgesetzt hatte, sondern unverändert vorlag. Die Temperatur hatte man deshalb so niedrig gehalten, um eine weitgehende Einstellung des Gleichgewichts $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ während der Darstellung dieser Grignardverbindungen zu verhindern (s. S. 52).

Worauf die gleichgewichtsverschiebende Wirkung des überschüssigen Chlorids (54)[X=Cl] beruhte, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Dennoch soll hier eine Erklärung vorgeschlagen werden (s. Schema S. 64). Zwischen dem nicht umgesetzten Chlorid (54)[X=Cl] und der gegenüber (30c) weitaus im Überschuß vorliegenden, cyclischen Grignardverbindung (31c) könnte ein Metall-Halogen austausch nach radikalischem Mechanismus¹⁰⁰⁾ stattfinden. Das gebildete Radikalpaar (87) $\rightleftharpoons$ (88) dürfte nun die Grignardverbindung (30c) bilden, neben dem cyclischen Chlorid (53)[X=Cl]. Auf diese Weise wird eine Verschiebung des Gleichgewichts $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ zu Gunsten von (30c) vorgetäuscht.

Einfluß des Chlorids (54)[X=Cl] auf das Gleichgewicht (30c)⇌(31c)



6.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Gleichgewicht (30c)⇌(31c) liegt zu über 99,9% auf der rechten Seite. Die gegenüber den unsubstituierten Verbindungen (16)⇌(17)⇌(18) vorhandenen vier Methylgruppen haben also die im Kapitel 2 ausführlich diskutierte und vorausgesagte Stabilisierung der cyclischen Grignardverbindung (31c) gegenüber der offenkettigen (30c) hervorgerufen. Auf die im Kapitel 2 erläuterten Enthalpie- und Entropieunterschiede beider Verbindungen, (30c) und (31c), sei hier hingewiesen.

Dieses Ergebnis wurde jedoch durch überschüssiges, nicht umgesetztes Chlorid (54)[X=Cl] verfälscht. Die eventuelle Ursache dafür wurde im Kapitel 6.4. diskutiert. Eine Änderung der Solvatationsbedingungen jedoch hatte keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts (30c)⇌(31c).

Aus der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[(31\text{c})]}{[(30\text{c})]} \approx 99,9:0,1 = \text{ca.} 10^3$ ergibt sich für $-\Delta G^0 = 4,2$ (kcal/Mol).

7. Grignardreaktionen der Chloride (72) und (73) (s. Schema S. 66)

Die Verbindungen (72) (in Gegenwart von (73)) und (73) wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Chloride (53)/(54)[X=Cl] mit Magnesium umgesetzt (s. Kapitel 6 und "Experimenteller Teil"). Es wurde stets 1 Mol Chlorid pro Liter Lösungsmittel (THF) eingesetzt.

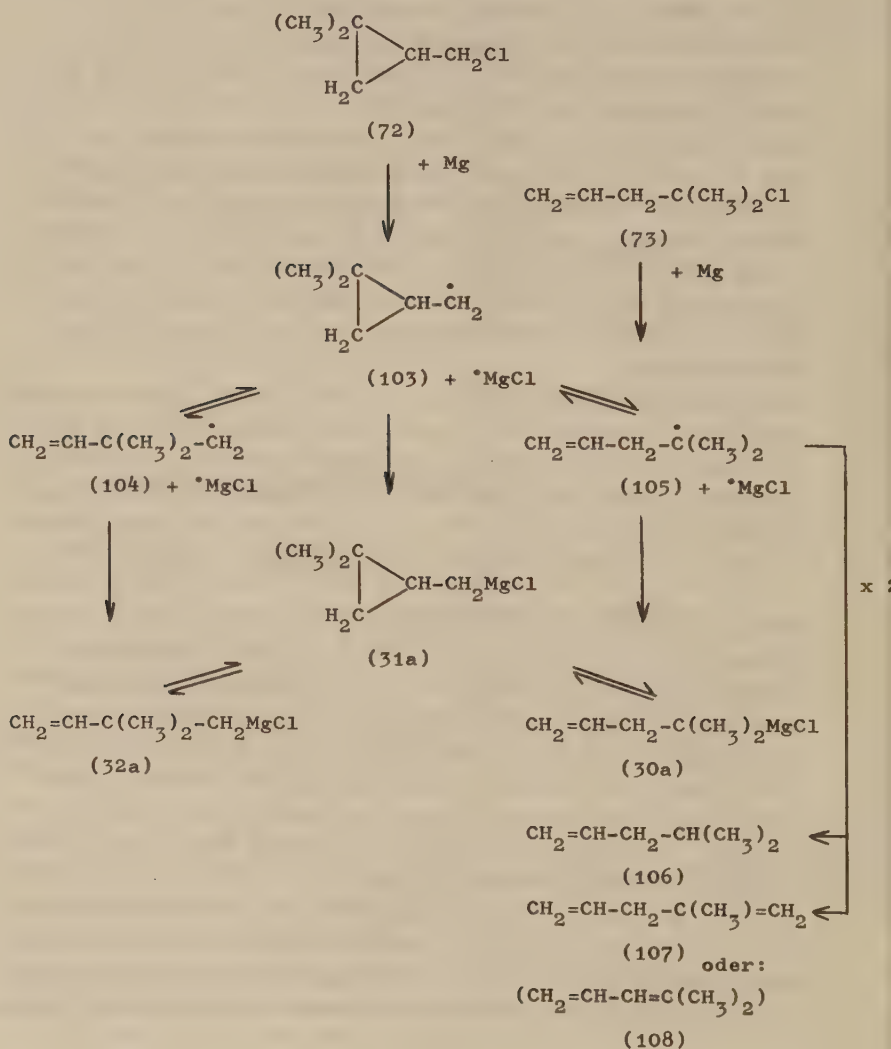
Dabei entstand aus dem reinen, isomerenfreien Chlorid (73) die entsprechende Grignardverbindung (30a) in 35- bis 40-prozentiger Ausbeute. Die NMR-Spektren ließen sich dahingehend deuten, daß hierbei die Disproportionierungsprodukte (106) und (107) oder (108) als Nebenprodukte entstanden waren. Charakteristisch für (106) war vor allem ein Dublett ($\tau = 9,10$, $J=6\text{Hz}$) entsprechend 6H der beiden endständigen Methylgruppen.

Die tertiäre Grignardverbindung (30a) war bei Raumtemperatur tagelang beständig. Selbst nach zwei Wochen konnte im NMR-Spektrum keine Veränderung festgestellt werden. Charakteristisches Signal für (30a) war das Singulett der beiden α -ständigen Methylgruppen ($\tau = 9,05$, 6H). Dieses Signal überlagerte den linken Peak des oben erwähnten Dubletts ($\tau = 9,10$).

Erst bei erhöhter Temperatur (70°) konnte die Abnahme dieses Singuletts, und damit die Abnahme von (30a), beobachtet werden. Das Vorhandensein der als Zwischenverbindung der Umlagerung (30a) $\rightleftharpoons$ (32a) notwendigen cyclischen Grignardverbindung (31a) war im NMR-Spektrum nicht erkennbar. An zwei charakteristischen Singulettts konnte jedoch die Zunahme der umgelagerten Grignardverbindung (32a) verfolgt werden: am Carbanionen-Signal ($\tau = 10,32$) und am Signal der beiden β -ständigen Methylgruppen ($\tau = 8,98$, 6H).

Wie bei der Umlagerung (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) konnte auch in diesem Fall die Abnahme der tertiären Grignardverbindung (30a) im NMR-Spektrum nur qualitativ verfolgt werden. Die Zunahme der umgelagerten, stabileren Grignardverbindung (32a) war jedoch

Schema der carbanionischen und radikalischen Umlagerungsmöglichkeiten



mit Hilfe der Integration ihres Carbanionen-Signals quantitativ erfaßbar. Dabei nahm man die (=CH-)-Protonensignale im Vinylbereich als konstante Größe und Bezugswert an. Der Integrationswert für diese Signale entsprach je einem Proton der Grignardverbindungen, (30a) und (32a), und der Nebenprodukte, (106) und (107). Dieser Bezugswert war also ein Maß für die Menge des eingesetzten Chlorids (73). Die relative Zunahme von (32a), bezogen auf die eingesetzte Chloridmenge, wurde nach folgender Gleichung für zwei Umlagerungsversuche (U A und U B) bei 70° ermittelt:

$$\% (32a) = \frac{1/2 [\text{CH}_2]_{(32a)} \times 100}{[\text{CH-}]_{(30a)(32a)(106)(107)}}$$

Zeit Stunden	Umlagerungsergebnisse	
	U A	U B
	% (32a)	% (32a)
3	8,9	
6		8,5
12	12,5	
15		11,5
17,5	12,5	
20,5		19,0
25	16,0	
30		15,0
37	25,0	
370	38,0	33,0
800	41,0	36,0

Wie man deutlich erkennt, ist die NMR-spektroskopische Bestimmung der Zunahme von (32a) sehr ungenau. Mit diesen Werten konnte man die Halbwertszeit für die Einstellung des Gleichgewichts $(30a) \rightleftharpoons (31a) \rightleftharpoons (32a)$ auf ca. 30 Stun-

den bei 70° abschätzen.

Der im eingestellten Gleichgewicht noch vorhandene Anteil der tertiären Grignardverbindung (30a) und das eventuelle Vorhandensein der cyclischen Grignardverbindung (31a) wurde nun mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse ihrer Reaktionsprodukte (Carbonsäureester, s. Kapitel 4.2.) ermittelt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Stunden/Temperatur			% (30a)	% (31a)	% (32a)
U A	2	23°	99,93	-	0,07
U A	200	70°	0,75	0,085	99,17
Gleichgewichtswerte:					
U C	800	70°	-	0,055	99,95
U D	800	70°	-	0,075	99,93
U E	800	70°	-	0,080	99,92
U F	450	100°	-	0,085	99,92
U G	450	100°	-	0,092	99,91
U H	650	100°	-	0,056	99,94
U I	650	100°	-	0,090	99,91
U J	650	100°	-	0,073	99,93
Mittelwert (U C - U J)			-	0,0757	99,924

Wie man hieraus erkennt, war die tertiäre Grignardverbindung (30a) gegenüber (31a) und (32a) derartig instabil, daß ihr Anteil im eingestellten Gleichgewicht $(30a) \rightleftharpoons (31a) \rightleftharpoons (32a)$ viel kleiner als 0,01% und damit nicht mehr meßbar war. Interessanterweise lagerte sich (30a) bei Raumtemperatur jedoch nicht um, sondern lag als völlig beständige Verbindung vor. Auch bei der Einstellung des Gleichgewichts $(39) \rightleftharpoons (40)$ (s. S. 17) lagerte sich die sekundäre Grignardverbindung

(39)[X=Cl] in THF selbst bei 60° nur langsam in die stabilere primäre (40)[X=Cl] um⁴⁹⁾. Andererseits hatte sich das Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) (s. Kapitel 6) bereits bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Stunden eingestellt.

Offensichtlich war die Aktivierungsenergie E_{A1} für den Übergang von (30c) nach (31c) in Abb. 2.2. (s. S. 9) bedeutend kleiner als E_{A1} beim Übergang von (30a) nach (31a) in Abb. 2.3. (s. S. 9). Wie daraus folgt, mußte sich der Übergangszustand im ersten Fall auf einem relativ niedrigen, leicht erreichbaren Energieniveau befinden, während der Übergangszustand beim Übergang von (30a) nach (31a) nur sehr schwierig gebildet werden konnte.

Trotz des stabilisierenden "gem.-Dialkyl-Effektes" der beiden Methylgruppen war der Anteil der cyclischen Grignardverbindung (31a) im Gleichgewicht (30a) $\rightleftharpoons$ (31a) $\rightleftharpoons$ (32a) nur sehr gering (ca. 0,07%). Auch während der Gleichgewichtseinstellung war der Anteil der aus (30a) bei 70° gebildeten cyclischen Grignardverbindung (31a) stets kleiner als 0,1%. Somit hatte sich (31a) bei 70° sofort in die stabilere Grignardverbindung (32a) umgelagert.

In der folgenden Untersuchung U K konnte gezeigt werden, daß sich (31a) auch bei Raumtemperatur sofort in (32a) umlagert. Bei der Umsetzung des Chloridgemisches (72)/(73) mit Magnesium konnten bei Raumtemperatur nicht einmal Spuren der aus (72) entstandenen cyclischen Grignardverbindung (31a) nachgewiesen werden. Die Aktivierungsenergie für diese Umlagerung (31a) $\rightarrow$ (32a) war somit gegenüber der bei der Umlagerung (30a) $\rightarrow$ (31a) aufgetretenen sehr niedrig.

Bereits unmittelbar nach beendeter Reaktion des Chloridgemisches (72)/(73) mit Magnesium sollte der aus (31a) entstandene Anteil an (32a) relativ hoch sein, und zwar proportional dem Anteil des cyclischen Chlorids (72) im eingesetzten Gemisch (72)/(73). Wie sich jedoch herausstellte, war dieser Anteil an (32a) zu niedrig:

In unserem Umlagerungsexperiment verhielten sich (72):(73)=22:78. Nimmt man an, beide Chloride, (72) und (73), hätten

mit gleicher Ausbeute reagiert; somit müßten doch die entstandenen Grignardverbindungen, (32a) aus (72), (30a) aus (73), im gleichen Mengenverhältnis vorhanden sein: (72):(73)=(32a):(30a)=22:78. Der gefundene Wert 3,6:96,4 wich jedoch stark davon ab.

Bei einer Gesamtgrignardausbeute von ca. 24% entsprach dieses Mengenverhältnis einer Ausbeute von 4,3% an (32a) aus (72) und 29,6% an (30a) aus (73). Gewöhnlich ist jedoch umgekehrt die Ausbeute bei der Darstellung einer tertiären Grignardverbindung weitaus geringer als bei einer primären. Dieses überraschende Ergebnis kann deshalb kaum auf Grund dieser Grignardausbeuten (4,3% - 29,6%) zustande gekommen sein. Vermutlich hatte sich das bei der Umsetzung von (72) mit Magnesium intermediär aufgetretene cyclische Radikal (103) in erster Linie zum stabileren offenkettigen Radikal (105) umgelagert. Dieses tertiäre Radikal (105) war wegen des stabilisierenden Effektes der Methylgruppen in α -Stellung energetisch günstiger als das ebenfalls offenkettige primäre Radikal (104). Das Radikal (105) war anschließend mit $^{\bullet}\text{MgCl}$ zur Grignardverbindung (30a) zusammengetreten. Auf diese Weise war der Anteil von (30a) gegenüber (32a) relativ groß.

Dies stand im Gegensatz zu den im Kapitel 5 gefundenen Ergebnissen: Dort hatten die entstandenen, offenkettigen Radikale (85) und (88) nicht mit $^{\bullet}\text{MgBr}$ zu den Grignardverbindungen (30b) bzw. (30c) reagiert, sondern ausschließlich Disproportionierungsprodukte geliefert.

Aus der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[(32a)]}{[(31a)]} = 99,9243:0,0757 = \text{ca. } 1306$ ergibt sich für $-\Delta G^{\circ} = 4,8 \text{ (kcal/Mol)}$.

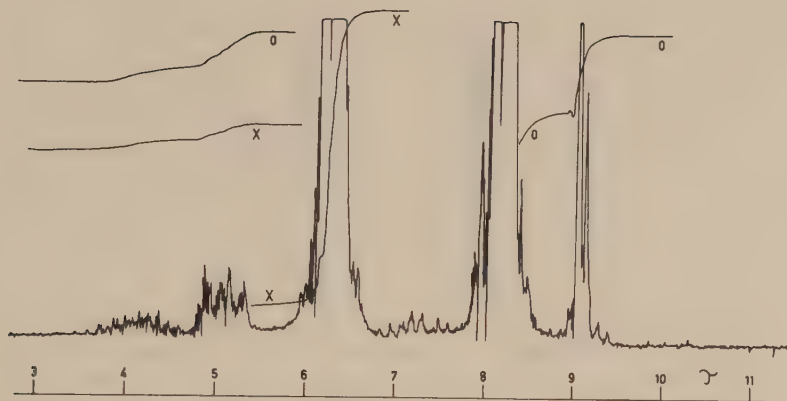


Abb. 7.1.: NMR-Spektrum von (30a) nach zweiwöchigem Stehen bei Raumtemperatur.

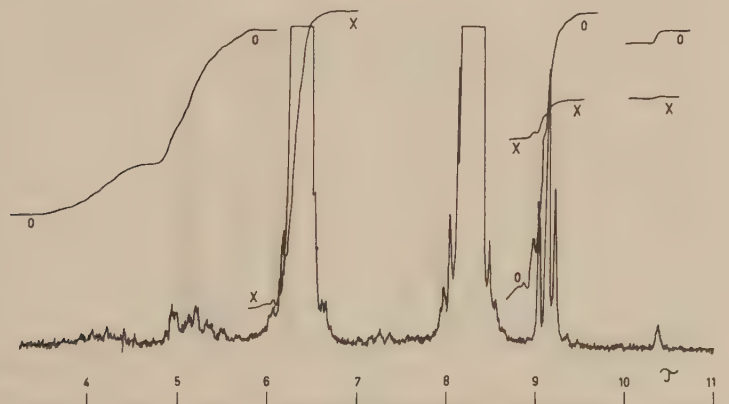


Abb. 7.2.: NMR-Spektrum des Umlagerungsexperimentes U A nach zwölf Stunden bei 70°. (30a):(32a)=7:3.

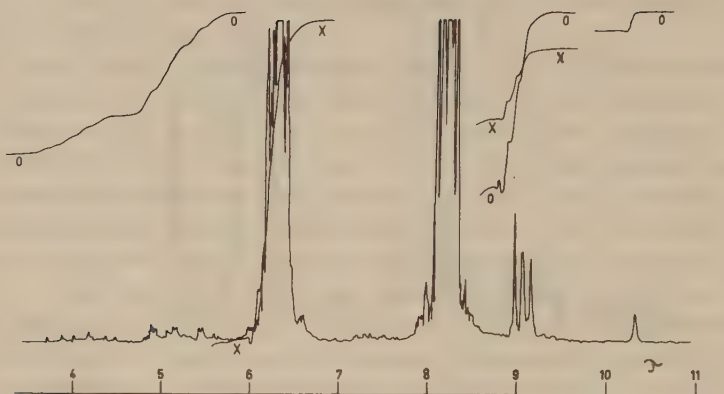


Abb. 7.3.: NMR-Spektrum des Umlagerungsexperimentes U A nach 37 Stunden bei 70°. (30a):(32a)=4:6.

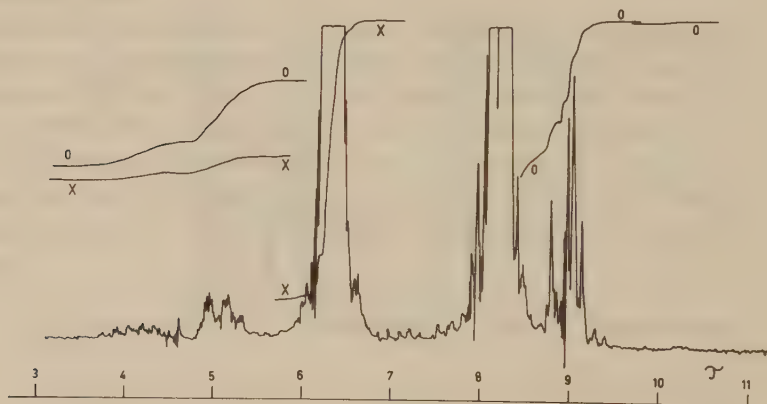


Abb. 7.4.: NMR-Spektrum, aufgenommen nach der Umsetzung des Chloridgemisches (72)/(73) mit Magnesium in THF.(U K).

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die angegebenen Siedepunkte sind unkorrigiert.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Jeol-Gerät C-60-H aufgenommen. Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Geibel danke ich für praktische Anleitungen. Die chemischen Verschiebungen wurden mit Tetramethylsilan als inneren Standard bestimmt.

Zur gaschromatographischen Überprüfung der Reinheit der Substanzen wurden folgende Geräte und Säulen verwendet:

Perkin-Elmer-Fraktometer F 20, Säule 2 m, 15% Silikonfett DC auf Celite.

Siemens L 400, Säule 2 m, 5% Carbowax 4000 auf Chromosorb G. F & M 810, Säule (Glas) 1,5 m, 1% Didecylphthalat auf Chromosorb G.

Hewlett Packard 5750 G, Säule 6 m, 8% Carbowax 4000 auf Kieselgur.

Mit Hilfe der beiden zuletzt genannten Geräte wurden die quantitativen Bestimmungen der Esterverhältnisse (76), (77) und (78) durchgeführt. Dabei stand der elektronische Integrator Hewlett Packard 3370 A zur Verfügung.

Die Reindarstellung der Ester (76c), (77a) und (77c) gelang am präparativen Gaschromatographen Hupe APG 402, Säule 4 m, $\varnothing$ 10 mm, 25% Dioctylphthalat auf Kieselgur, 0,25-0,40 mm.

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (Verunreinigung 100 ppm Sauerstoff, 500 ppm Stickstoff) durchgeführt, wobei das Schutzgas zusätzlich über Silicagel getrocknet und an Molekularsieb $\overset{\circ}{4}$ A nachgereinigt wurde.

8.1. 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinylbromid (48)

8.1.1. 2,2,3-Trimethylcyclopropylameisensäureäthylester (46)⁵³⁾

Zu 10 g (ca. 15 ml; 143 mMol) 2-Methyl-2-buten (45) in 13,5 g Malonsäurediäthylester und 3 g Kupferpulver wurde ein Gemisch aus 22 g (ca. 33 ml; 314 mMol) 2-Methyl-2-buten (45) und 30,5 g (268 mMol) Diazoessigsäureäthylester bei 125°-135° Badtemperatur unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde vom Kupferpulver abfiltriert und der Rückstand mit Diäthyläther gewaschen. Das Filtrat, vereinigt mit dieser ätherischen Lösung, wurde unter reduziertem Druck über eine Vigreuxkolonne vorsichtig fraktioniert. Um das Destillat frei von Malonsäurediäthylester zu erhalten, darf die Badtemperatur 140° nicht überschreiten.

Sdp.₆₂ 97°-100°; Lit.⁵³⁾: Sdp.₆₅ 105°-115°.

Ausbeute 29,3 g (188 mMol) reines Produkt, entspricht 70,1% d. Th., bezogen auf Diazoessigsäureäthylester; Lit.⁵³⁾: 68,5% d. Th..

NMR (CCl₄) (46)

τ = 6,02 (q, J = 7,5 Hz, OCH₂, 2H);

= 8,88; 8,91 (2s, 2-CH₃, 2 x 3H);

= 8,65-9,03 (m, 3-CH₃, CH₃, Cyclopropan-H, 8H).

8.1.2. 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinol (47)⁵³⁾

28,0 g (180 mMol) 2,2,3-Trimethylcyclopropylameisensäureäthylester (46), gelöst in 100 ml absolutem Diäthyläther, wurden zu einer gerührten Suspension von 7,6 g (200 mMol) Lithiumalanat in 200 ml absolutem Diäthyläther unter Eiskühlung zugetropft. Abschließend wurde noch ca. eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man das mit Eis/Kochsalz gekühlte Reaktionsgemisch vorsichtig tropfenweise mit einer Lösung von 54 g Ammoniumchlorid in 200 ml Wasser. Die Mischung wurde über Nacht

gerührt.

Nun wurde die ätherische Schicht abgetrennt, das ausgefallene Hydroxid und die wäßrige Phase mehrmals mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei Atmosphärendruck wurde der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Sdp.₂₀ 71°-72°; Lit.⁵³⁾: keine Angabe.

Ausbeute 15,7 g (137 mMol) reiner Alkohol (47), Hauptfraktion. Entspricht 76,5% d. Th.; Lit.⁵³⁾: 62% d. Th..

NMR (CCl₄) (47)

τ = 6,05 (s, OH, 1H);

= 6,60 (d, A₂X dominiert, J = 7,5 Hz, α -CH₂, 2H);

= 8,94-9,80 (m, CH₃, Cyclopropan-H, 11H).

8.1.3. 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinylbromid (48)^{60a)}

5,7 g (50 mMol) 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinol (47), gelöst in 50 ml absolutem Diäthyläther, wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit einem Acetonbad gekühlt (ca. - 95°). 4,9 g (18 mMol) Phosphortribromid in 30 ml absolutem Diäthyläther wurden langsam unter Rühren zuge tropft. Anschließend rührte man noch eine Stunde bei ca. - 80°, ließ das Reaktionsgemisch bis auf ca. - 10° erwärmen und versetzte mit 5 ml Eiswasser. Die ätherische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Bicarbonat- und Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Der Diäthyläther wurde zunächst bei Atmosphärendruck abdestilliert, restliche Spuren des Lösungsmittels im Vakuum bei 70 Torr entfernt. Um die Bildung von Nebenprodukten während der Destillation des Rückstands zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß die Badtemperatur 60° nicht überschritt.

Das Produkt war eine klare, bei Raumtemperatur leicht

zersetzliche Flüssigkeit. Es enthielt neben dem gewünschten Bromid (48) überwiegend das isomere, offenkettige Bromid (49). Dieses Gemisch ließ sich durch Destillation nicht trennen.

Sdp.₁₃ 43°-45°. Ausbeute 4,8 g (27 mMol) Isomerengemisch (48):(49)=4:5, entspricht 54,5% d. Th.

NMR (CCl₄) (48) (s. Abb. 8.1.)

τ = 6,40-7,05 (m, α -CH₂, 2H);

= 8,90-9,70 (m, CH₃, Cyclopropan-H, 11H).

NMR (CCl₄) (49) (s. Abb. 8.1.)

τ = 3,88-4,52 (m, Vinyl-CH, 1H);

= 4,83-5,19 (m, Vinyl-CH₂, 2H);

= 7,65-8,20 (m, Allyl-H, 1H);

= 8,30; 8,35 (2s, CH₃, 2 x 3H);

= 8,84 (d, J = 6 Hz, CH₃, 3H).

8.2. 2-Brom-2,3-dimethyl-4-penten (49)

8.2.1. Crotylmagnesiumbromid (41)¹⁰¹⁾

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurden 24 g (1 Gramm-atom) Magnesiumspäne, überschichtet mit 100 ml absolutem Diäthyläther, mit 20 ml einer Lösung von 67,5 g (500 mMol) Crotylbromid in 400 ml absolutem Diäthyläther versetzt. Nachdem die Reaktion durch Erwärmen in Gang gebracht war, wurde die restliche Bromidlösung sehr langsam zum kräftig gerührtem Reaktionsgemisch zugetropft. Abschließend wurde die Lösung noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und zur sofortigen Weiterverarbeitung auf ca. -50° abgekühlt.

8.2.2. 2,3-Dimethyl-4-penten-2-ol (62)⁵⁹⁾

Zur abgekühlten ätherischen Lösung von Crotylmagnesiumbromid (41) wurden nun 29 g (500 mMol) über Phosphor-pentoxid destilliertes Aceton, gelöst in 30 ml absolutem

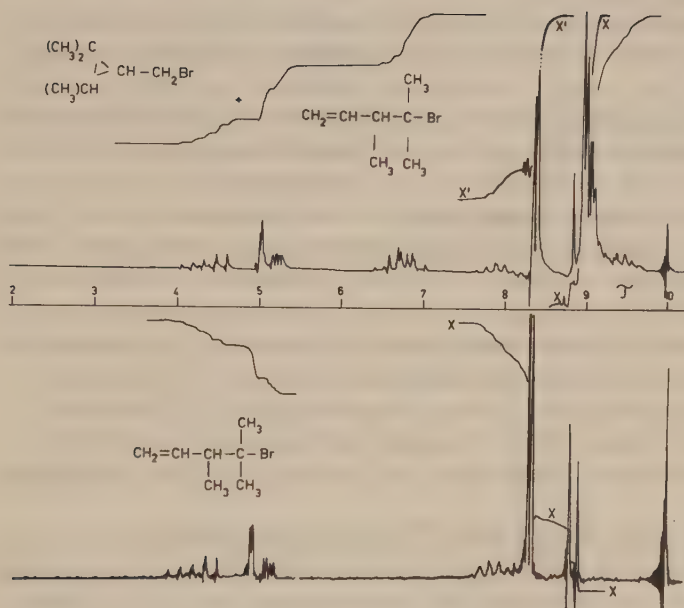


Abb. 8.1.: Oben NMR-Spektrum des Bromidgemischs (48)/(49),
unten NMR-Spektrum der reinen Verbindung (49).

Diäthyläther, unter Rühren und weiterer Kühlung zugetropft. Zum Abschluß ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch eine Stunde weiter. Die ätherische Suspension wurde vom überschüssigem Magnesium abdekantiert und auf 100 g Eis gegossen. Der Rückstand im Kolben wurde mehrmals mit Diäthyläther nachgewaschen.

Nachdem man das Gemisch aus wäßriger und ätherischer Phase abdekantiert hatte, wurde der feste Rückstand portionsweise in 80 ml eiskalter, halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Die saure Lösung wurde mit der wäßrigen Phase vereinigt, mit Ammoniumchlorid gesättigt und sechsmal mit 40 ml Diäthyläther extrahiert. Da der entstandene Alkohol (62) in Wasser relativ gut löslich war, wurde das Volumen der wäßrigen Phase möglichst klein gehalten. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit gesättigter Bicarbonat- und Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diäthyläthers bei Atmosphärendruck wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Sdp.₅₀ 62,5°-63,0°; Lit.⁵⁹⁾: Sdp.₂₀₀ 94,5°-94,9°.

Ausbeute 23,2 g (204 mMol) reiner Alkohol (62), entspricht 40,6% d. Th., bezogen auf Crotylbromid; Lit.⁵⁹⁾: 78,5% d. Th., bezogen auf die Grignardverbindung (41).

NMR (CCl₄) (62)

- τ = 3,89-4,55 (m, Vinyl-CH, 1H);
- = 4,85-5,25 (m, Vinyl-CH₂, 2H);
- = 7,52 (s, OH, 1H);
- = 7,65-8,20 (m, Allyl-H, 1H);
- = 8,93 (s, CH₃, 6H);
- = 9,03 (d, J = 6 Hz, CH₃, 3H).

8.2.3. 2-Brom-2,3-dimethyl-4-penten (49) aus (62)^{60a)}

Zu 17,1 g (150 mMol) 2,3-Dimethyl-4-penten-2-ol (62) wurden bei 0° 14,8 g (55 mMol) Phosphortribromid zugetropft. Danach

rührte man noch drei Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 10-20 g Eis gegossen, die organische Phase in ca. 10 ml Diäthyläther aufgenommen und mit gesättigter Bicarbonat- und Kochsalzlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bei ca. 100 Torr abgezogen; der Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum fraktioniert, wobei die Badtemperatur bis maximal 60° anstieg. Die erste Fraktion enthielt das Bromid (49) zu 90% neben dem Isomeren (64).

Sdp.₁₂ 35°-37°. Ausbeute 2,1 g (11,8 mmol) einer farblosen, bei Raumtemperatur unbeständigen Flüssigkeit. Entspricht 7,9% d. Th..

NMR (49) s. 8.1.3.

NMR (CCl₄) (64) (2-Brom-2,3-dimethyl-3-penten) s. Abb. 8.2.

τ = 4,78 (q, J = 6,5 Hz, Vinyl-CH, 1H);
 = 8,17 (s, CH₃, 3H);
 = 8,30; 8,35 (2s, CH₃, 2 x 3H);
 = 8,17-8,48 (m, CH₃, 3H).

Die letzte Fraktion enthielt nur noch (64) und ein weiteres isomeres Bromid (65). Während der Destillation dieses Nachlaufs war die Badtemperatur auf 100° angestiegen.

Sdp.₁₂ 37°-40°.

NMR (CCl₄) (65) (1-Brom-3,4-dimethyl-2-penten) s. Abb. 8.2.

τ = 6,10 (d, J = 8 Hz, CH₂Br, 2H);
 = 9,00 (d, J = 6 Hz, CH₃, 6H);
 = 4,3-5,2 (m, Vinyl-CH, 1H);
 = 8,1-8,5 (m, CH₃, CH, 4H).

Durch HBr-Abspaltung war aus (63) die ungesättigte Verbindung (65) entstanden. Sie wurde durch ihr NMR-Spektrum⁶¹⁾ identifiziert.

NMR (CCl₄) (65) (2,3-Dimethylpenta-1,3-dien)

τ = 4,40 (q, J = 6,5 Hz, Vinyl-CH, 1H);
 = 5,15; 5,25 (2s, Vinyl-CH₂, 2H);
 = 8,18-8,35 (2s+d, CH₃, 3 x 3H).

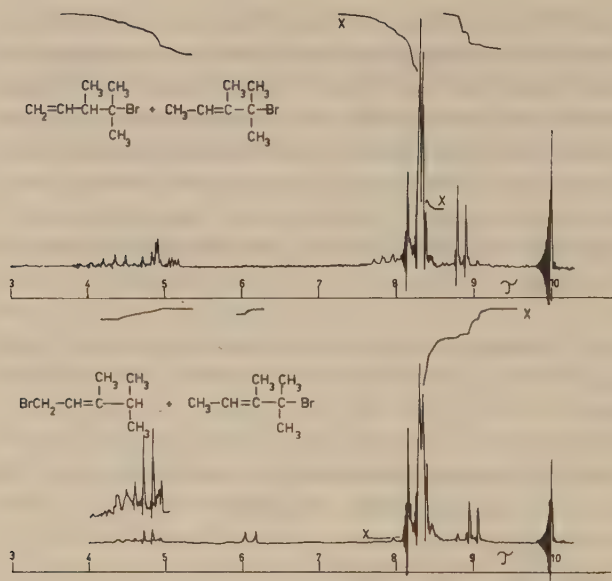


Abb. 8.2.: Oben NMR-Spektrum des Bromidgemisches (49)/(64), unten NMR-Spektrum des Bromidgemisches (64)/(65).

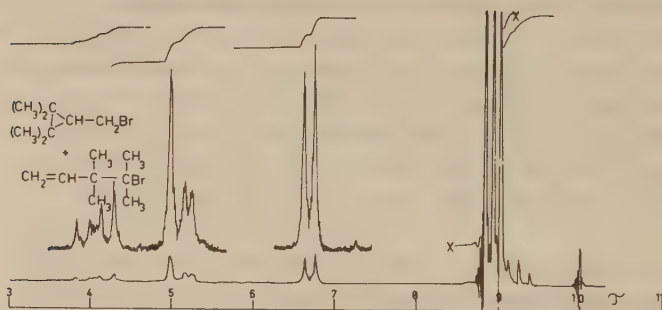


Abb. 8.3.: NMR-Spektrum des Bromidgemisches (53)/(54) [X=Br].

8.2.4. 2-Brom-2,3-dimethyl-4-penten (49) aus (47)^{60a)}

Durchführung wie 8.2.3.

Ansatz: 11,4 g (100 mMol) 2,2,3-Trimethylcyclopropylcarbinol (47), 9,8 g (36 mMol) Phosphortribromid.

Das erhaltene Bromid (49) ist frei von den Isomeren (64) und (65), enthält jedoch noch Spuren an (48).

Sdp.₁₃ 37°-39°. Ausbeute 2,9 g reine Substanz, entspricht 32,6% d. Th..

NMR (49) s. 8.1.3.

8.3. 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylbromid (53)[X=Br]

8.3.1. 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylameisensäureäthylester (51)⁵²⁾

Zu einer Suspension von 16,8 g (200 mMol) 2,3-Dimethyl-2-buten (50) und 7 g Kupfersulfat (wasserfrei) wurde bei 80° ein Gemisch von 45,6 g (400 mMol) Diazoessigsäureäthylester und weiteren 16,8 g (200 mMol) (50) sehr langsam zugetropft. Anschließend rührte man noch eine halbe Stunde. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom Rückstand ab und fraktionierte im Wasserstrahlvakuum.

Sdp.₁₉ 78,5°-80°; Lit.⁵²⁾: Sdp.₁₅ 76°-77°.

Ausbeute 36,2 g (213 mMol) reiner Ester (51), entspricht 52,3% d. Th.; Lit.⁵²⁾: 26-57% d. Th..

NMR (CCl₄) (51)

τ = 6,11 (q, J = 7,5 Hz, OCH₂, 2H);

= 8,85; 8,90 (2s, CH₃, 2 x 6H);

= 8,7-9,2 (m, CH₃, Cyclopropan-H, 4H).

8.3.2. 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinol (52)⁵³⁾

Durchführung wie 8.1.2.

Ansatz: 6,0 g (15⁸ mMol) Lithiumalanat in 200 ml absolutem Diäthyläther, 25,5 g (150 mMol) 2,2,3,3-Tetramethyl-

cyclopropylameisensäureäthylester (51) in 200 ml absolutem Diäthyläther.

Sdp.₁₈ 76°-78°; Lit.⁵³⁾: nicht angegeben.

Ausbeute 16,4 g (128 mMol) reiner Alkohol (52), entspricht 85,5% d. Th.; Lit.⁵³⁾: 76% d. Th..

NMR (CCl₄) (52)

τ = 6,34 (s, OH, 1H);

= 6,59 (d, J = 7,5 Hz, α -CH₂, 2H);

= 9,00; 9,08 (2s, CH₃, 2 x 6H);

= 9,55 (t, J = 7,5 Hz, Cyclopropan-H, 1H).

8.3.3. 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylbromid (53)[X=Br] ^{60a)}

Durchführung wie 8.1.3. Badtemperatur bei der Destillation maximal 80°.

Ansatz: 6,4 g (50 mMol) 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinol (52), 4,9 g (18 mMol) Phosphortribromid.

Sdp.₁₃ 58°-60°. Ausbeute 5,6 g (29,5 mMol) Bromidgemisch (53):(54)[X=Br]=5:6. Entspricht 59% d. Th..

NMR (CCl₄) (53)[X=Br] s. Abb. 8.3.

τ = 6,72 (d, J = 7,5 Hz, α -CH₂, 2H);

= 8,96; 9,05 (2s, CH₃, 2 x 6H);

= 9,26 (t, J = 7,5 Hz, Cyclopropan-H, 1H).

NMR (CCl₄) (54)[X=Br] s. Abb. 8.3.

τ = 3,85-4,35 (m, Vinyl-CH, 1H);

= 4,95-5,30 (m, Vinyl-CH₂, 2H);

= 8,88; 9,05 (2s, CH₃, 2 x 6H).

8.4. 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinylchlorid (53)[X=Cl] ^{60b)}

Durchführung wie 8.1.3. Badtemperatur bei der Destillation maximal 70°.

Ansatz: 47,5 g (372 mMol) 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinol (52) in 200 ml absolutem Diäthyläther, 18,7 g (136 mMol) Phosphortrichlorid in 50 ml absolutem Diäthyl-

äther.

Sdp.₁₅ 46°-48°; Ausbeute 38,7 g (265 mMol) Chloridgemisch: (53):(54)[X=Cl]=4:6 und 1-5% 1-Chlor-3,4,4-trimethyl-2-penten (55). Entspricht 71% d. Th.

NMR (CCl₄) (53)[X=Cl] s. Abb. 8.4.

τ = 6,55 (d, J = 7,5 Hz, α -CH₂, 2H);
= 8,93; 9,00 (2s, CH₃, 2 x 6H);
= 9,34 (t, J = 7,5 Hz, Cyclopropan-H, 1H).

NMR (CCl₄) (54)[X=Cl] s. Abb. 8.4. und 8.5.

τ = 3,76-4,23 (m, Vinyl-CH, 1H);
= 4,90-5,23 (m, Vinyl-CH₂, 2H);
= 8,52; 8,88 (2s, CH₃, 2 x 6H).

NMR (CCl₄) (55)

τ = 4,60 (t, J = 7,5 Hz, Vinyl-CH, 1H);
= 6,06 (d, J = 7,5 Hz, CH₂Cl, 2H);
= 8,35 (s, CH₃, 3H);
= 8,98 (s, CH₃, 9H).

Analyse (53)/(54)[X=Cl]

C ber. 65,49%, gef. 65,65%; H ber. 10,30%, gef. 10,11%.

8.5. 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-4-penten (54)[X=Cl]^{60b)}

Durchführung wie 8.2.3. Badtemperatur bei der Destillation maximal 70°. Das völlig reine Produkt wurde in einem gut gekühltem Säbelkolben aufgefangen. Es enthielt nur minimale Mengen an (53)[X=Cl](ca. 1-3%) und bildete bei Raumtemperatur weiße, leicht sublimierende Kristalle.

Ansatz: 11,5 g (90 mMol) 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylcarbinol (52), 4,5 g (33 mMol) Phosphortrichlorid.

Sdp.₁₂ 44°-45°; Ausbeute 5,9 g (40 mMol) entspricht 45% d. Th.

NMR s. 8.4.

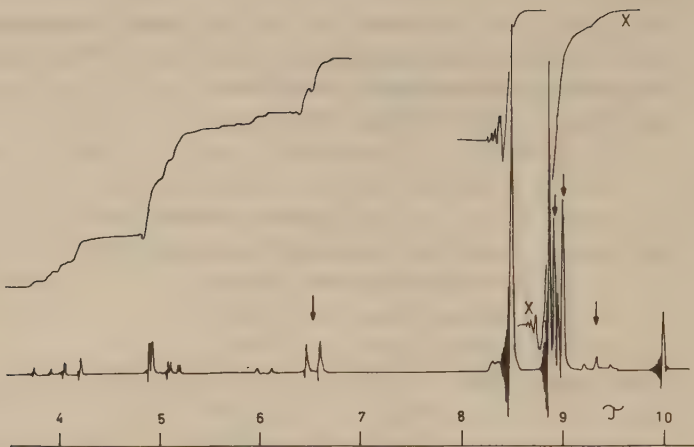


Abb. 8.4.: NMR-Spektrum des Chloridgemischs (53)/(54)[X=Cl]. Die Signale der cyclischen Verbindung (53)[X=Cl] sind durch Pfeile gekennzeichnet.

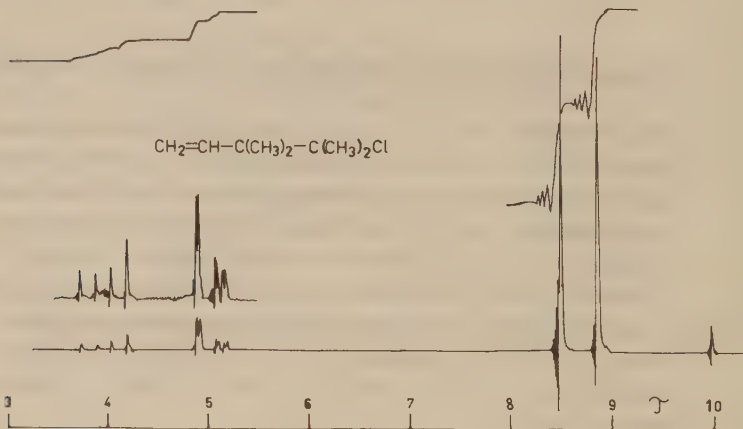


Abb. 8.5.: NMR-Spektrum der reinen offenkettigen Verbindung (54)[X=Cl].

8.6. 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinylchlorid (72)

8.6.1. 3-Methyl-2-butenol (70)^{64,65)}

Durchführung wie 8.1.2.

Ansatz: 60 g (600 mMol) 3-Methyl-2-butensäure (69) in 240 ml absolutem Diäthyläther, 20 g (528 mMol) Lithiumalanat in 400 ml absolutem Diäthyläther.

Sdp.₁₅ 52°-53°; Lit.⁶⁵⁾: Sdp.₇₆₀ 141°.

Ausbeute 31,7 g (370 mMol) reiner Alkohol (70), entspricht 61,5% d. Th..

NMR (CCl₄) (70)

τ = 4,84 (t, J = 6 Hz, Vinyl-CH, 1H);
= 5,75 (s, OH, 1H);
= 6,15 (d, J = 6 Hz, α -CH₂, 2H);
= 8,89; 8,96 (2s, CH₃, 2 x 3H).

8.6.2. 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinol (71)

Eine Suspension von 51 g (0,78 Grammatom) Zinkstaub und 7,8 g (59 mMol) wasserfreies Kupfer-II-chlorid (über Phosphorpentoxid getrocknet) in 120 ml absolutem Diäthyläther wurden eine Stunde am Rückfluß erhitzt⁶⁶⁾. Nachdem man 25,8 g (300 mMol) 3-Methyl-2-butenol (70) dazugegeben hatte, ließ man unter Rühren 105 g (390 mMol) Methylenjodid langsam zutropfen, wobei sich der Äther etwas erwärmte. Abschließend wurde noch 36 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die ätherische Lösung wurde nun vom Rückstand abgetrennt und dieser mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen wurden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand fraktioniert.

Das erhaltene Alkoholgemisch (70):(71)=1:2 wurde erneut mit Cu/Zn und Methylenjodid umgesetzt, wie es oben beschrieben wurde. Man setzte allerdings nur ein Drittel der oben angegebenen Mengen ein. Nachdem man wie oben aufgearbeitet

hatte, fraktionierte man den Rückstand an der Drehbandkolonne.

Sdp.₂₀ 59°-60°; Lit.^{8c)}: Sdp.₁₄ 55° (2,2-Dimethyl-d₆-cyclopropylcarbinol).

Ausbeute 8 g (80 mMol) Alkohol (71), verunreinigt mit ca. 3% der Ausgangsverbindung (70). Entspricht 27% d. Th..

NMR (CCl₄) (71)

- τ = 5,92 (s, OH, 1H);
- = 6,25-6,85 (m, α -CH₂, 2H);
- = 8,94; 8,97 (2s, CH₃, 2 x 3H);
- = 9,35-10,0 (m, Cyclopropan-H, 3H).

8.6.3. 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinylochlorid (72)^{60b)}

Durchführung wie 8.1.3.

Ansatz: 8 g (80 mMol) 2,2-Dimethylcyclopropylcarbinol (71) in 40 ml absolutem Diäthyläther; 4,2 g (31 mMol) Phosphor-trichlorid in 10 ml absolutem Diäthyläther. Das Destillat wurde bei -20° aufgefangen. Das Produkt enthielt neben dem gewünschtem Chlorid (72) (20%) überwiegend das isomere, offenkettige Chlorid (73) (70%); neben diesen beiden Hauptprodukten waren noch zwei weitere, unbekannte Substanzen (2 x 5%) vorhanden.

Sdp.₂₀ 25°-27°; Ausbeute 4,2 g (36 mMol) Isomerengemisch, entspricht 44,7% d. Th..

NMR (CCl₄) (72) s. Abb. 8.6.

- = 5,97-6,90 (m, CH₂Cl, 2H);
- = 8,90; 8,94 (2s, CH₃, 2 x 3H);
- = 9,05-9,90 (m, Cyclopropan-H, 3H).

NMR (CCl₄) (73) s. Abb. 8.6. und 8.7.

- = 3,72-4,41 (m, Vinyl-CH, 1H);
- = 4,82-5,12 (m, Vinyl-CH₂, 2H);
- = 7,58 (d, J = 7 Hz, Allyl-H, 2H);
- = 8,50 (s, CH₃, 6H).

Analyse (72)/(73)

C ber. 60,76%, gef. 61,91%; H ber. 9,35%, gef. 9,46%.

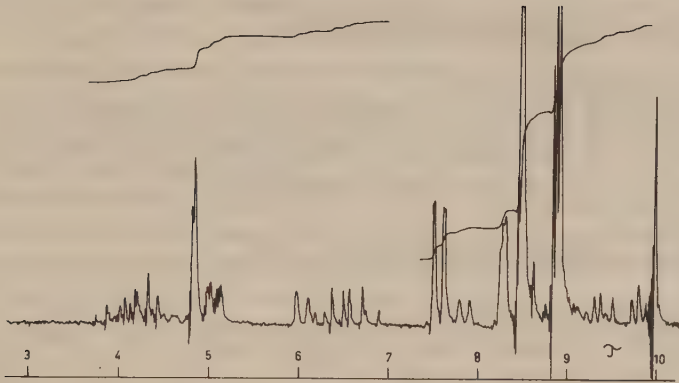


Abb. 8.6.: NMR-Spektrum des Chloridgemischs (72)/(73).

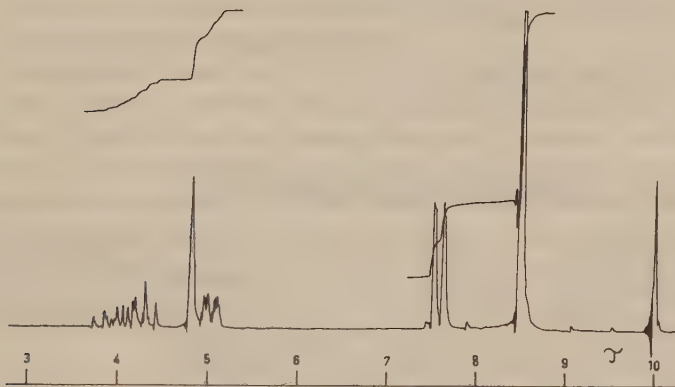


Abb. 8.7.: NMR-Spektrum des reinen, offenkettigen Chlorids (73).

8.7. 2-Chlor-2-methyl-4-penten (73)

8.7.1. Allylmagnesiumbromid (74)⁶⁷⁾

Durchführung wie 8.2.1.

Ansatz: 48 g (2 Grammatom) Magnesiumspäne, überschichtet mit 600 ml absolutem Diäthyläther; 100 g (0,83 Mol) Allylbromid in 70 ml absolutem Diäthyläther.

8.7.2. 2-Methyl-4-penten-2-ol (75)⁶⁸⁾

Durchführung wie 8.2.2.

Ansatz: Allylmagnesiumbromid wie oben (8.7.1.), 50 g (0,86 Mol) wasserfreies Aceton.

Sdp.₁₅ 32°-33°; Lit.⁶⁸⁾: Sdp.₁₂ 32°-36°.

Ausbeute 62,5 g (0,62 Mol) reiner Alkohol (75), entspricht 75,5% d. Th.; Lit.⁶⁸⁾: 60-65%.

NMR (CCl₄) (75)

- τ = 3,88-4,56 (m, Vinyl-CH, 1H);
- = 4,95-5,26 (m, Vinyl-CH₂, 2H);
- = 6,83 (s, OH, 1H);
- = 7,88 (d, J = 6 Hz, Allyl-H, 2H);
- = 8,90 (s, CH₃, 6H).

8.7.3. 2-Chlor-2-methyl-4-penten (73)^{60b)}

Durchführung wie 8.2.3. Destillation an der Drehbandkolonne.

Ansatz: 30 g (300 mMol) 2-Methyl-4-penten-2-ol (75) in 25 ml absolutem Diäthyläther, 16,4 g (120 mMol) Phosphortrichlorid in 25 ml absolutem Diäthyläther.

Sdp.₁₀₀ 46°-47°; Lit.⁶⁹⁾: Sdp.₁₂₀ 56°.

Ausbeute 11 g (93 mMol) reines Chlorid (73), entspricht 31% d. Th..

NMR (73) s. 8.6.3.

8.7.4. 2-Chlor-2-methyl-4-penten (73)⁶⁹⁾

20 g (200 mMol) 2-Methyl-4-penten-2-ol (75) wurden zu 100 ml konzentrierter Salzsäure gegeben und unter Eiskühlung 15 Minuten heftig gerührt. Nachdem man die organische Phase abgetrennt hatte, wurde sie mit gesättigter Bicarbonat- und Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Das Rohprodukt wurde zunächst über eine kleine Vigreuxkolonne destilliert. Nach erneuter Fraktionierung an der Drehbandkolonne erhielt man sehr reines Chlorid (73).

Sdp.₁₀₃ 46,5°-47°; Lit.⁶⁹⁾: Sdp.₉₀ 44°.

Ausbeute 10,6 g (90 mMol) reines Chlorid (73), entspricht 45% d. Th.; Lit.⁶⁹⁾: 62% d. Th..

NMR (73) s. 8.6.3.

8.8. Darstellung der Grignardverbindungen (30)/(31)

Alle Grignardreaktionen wurden unter reinem Argon (s. "Allgemeines" S. 73) durchgeführt.

In einem 50- oder 100-ml-Dreihalskolben wurden zweifach sublimierte, hochreine Magnesiumspäne (Johnson Matthey, Ltd., London) in dreifachem Überschuß, bezogen auf das eingesetzte Halogenid, vorgelegt. Die Apparatur wurde nun einschließlich eines graduierten Tropftrichters und Rückflußkühlers fünfmal evakuiert und mit Inertgas gespült. Die Lösungsmittel Diäthyläther und Tetrahydrofuran hatte man durch Filtration an basischem Aluminiumoxid, Aktivität I¹⁰²⁾ und anschließender Destillation in Gegenwart von metallischem Natrium absolutiert und über Natriumalanat unter bestmöglichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff aufbewahrt.

Aus diesem Vorratsgefäß wurde nun das Lösungsmittel unter Argon direkt in den mit dem Dreihalskolben verbundenen, graduierten Tropftrichter destilliert. Ein geringer Teil

des Lösungsmittels wurde zum Magnesium gegeben, so daß die Späne völlig bedeckt waren. Im übrigen Teil wurde die abgewogene Halogenidmenge gelöst. Das vorliegende Magnesium-Äther-Gemisch wurde mit ca. 0,1 ml Äthylenbromid versetzt und unter magnetischem Rühren erhitzt: Diäthyläther auf ca. 30°, Tetrahydrofuran auf ca. 50°. Sobald sich die Bildung von Äthylen bemerkbar machte, wurde die Halogenidlösung langsam zugetropft. Nach einigen Minuten setzte die exotherme Reaktion des Halogenids mit dem Magnesium ein, das Heizbad wurde entfernt und während der langsamen Abkühlung die restliche Halogenidlösung zuge- tropft. Abschließend wurde noch zwei bis drei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

Da sich das Gleichgewicht (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) bei der erhöhten Temperatur von 50° sehr schnell einstellte, wurde bei einigen dieser Umlagerungsversuche das Reaktionsgemisch während der Chloridzugabe gekühlt: U 2 ca. 5°, U 3 ca. 23°. Die Umlagerungsversuche im Kapitel 6 wurden bei Raumtemperatur (22°-23°) im Reaktionskolben (in Gegenwart von überschüssigem Magnesium) durchgeführt. Teilweise wurden auch 10-ml-Proben in Schlenkrohre nach der im Kapitel 8.9. beschriebenen Methode übergeführt. Die Gleichgewichtswerte (30a) $\rightleftharpoons$ (31a) $\rightleftharpoons$ (32a) im Kapitel 7 stellten sich erst bei erhöhter Temperatur ein: Die Grignardlösungen wurden deshalb in abgeschmolzenen Bombenrohren im Ölbadthermostaten erhitzt.

8.9. NMR-spektroskopische Messung der Grignardverbindungen (30)/(31)/(32)

Von der klaren Grignardlösung wurden 0,5 ml mit einem Teflonschlauch (innerer Durchmesser ca. 1 mm) in ein NMR-Röhrchen überführt.

Am oberen Ende des NMR-Röhrchens war eine NS-10-Schliffhülse angebracht, so daß das Röhrchen mit einem Übergangsstück - NS-10-Kern/NS-14,5-Hülse - verbunden werden konnte.

Dieses Übergangsstück besaß zusätzlich einen seitlichen Stickstoffansatz mit Hahn.

Mit Hilfe dieses Übergangsstückes konnte das NMR-Röhrchen wie ein Schlenkrohr evakuiert und mit Schutzgas gefüllt werden.

Zur Überführung der Lösung brachte man zunächst in die NS-14,5-Hülse des Übergangsstückes eine dichte Serumkappe aus Gummi, durch die der Teflonschlauch zuvor hindurchgezogen worden war. In gleicher Weise war am anderen Ende des Schlauches eine zweite Serumkappe angebracht, deren Größe von der Schliffweite des Vorratsgefäßes mit der Grignardlösung abhängig war.

Nachdem man auch den Teflonschlauch mit Schutzgas (Argon) gespült hatte, wurde die zweite Serumkappe mit der Schliffhülse des Vorratsgefäßes verbunden und der Teflonschlauch in die Lösung eingetaucht. Damit war eine gasdichte Überführung zwischen Vorratsgefäß und NMR-Röhrchen hergestellt.

Mit einem geringem Überdruck im Vorratsgefäß konnte die notwendige Flüssigkeitsmenge in das ganz schwach evakuierte NMR-Röhrchen übergeleitet werden. Der Teflonschlauch mußte dabei möglichst tief in das NMR-Röhrchen hineinreichen, ohne jedoch in die überführte Flüssigkeit einzutauchen. Dadurch gelangte keine metallorganische Lösung in den oberen Teil des Röhrchens, der später abgeschmolzen wurde. Nach beendeter Operation wurde der Teflonschlauch zusammen mit den Serumkappen unter Schutzgas entfernt, sofort mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton gespült und bei 100° getrocknet.

Das in einem Eisbad gekühlte Röhrchen wurde unter Schutzgas abgeschmolzen. Etwaige Niederschläge wurden vor jeder Messung in die Spitze des Röhrchens zentrifugiert.

Bei der NMR-spektroskopischen Integration wurde jedes Signal zehnmal gemessen, so daß man einen statistischen Mittelwert erhielt. Dabei blieb die Einstellung des elektronischen Teils des Gerätes unverändert. Man begann mit der Integration jeweils an einem, in das Spektrum eingezeichnetem Markierungspunkt, der kurz vor dem zu messenden Signal lag.

8.10. Bestimmung der Ausbeute an Grignardverbindung (30)/(31)/(32)

In den eingestellten Gleichgewichten $(30a) \rightleftharpoons (31a) \rightleftharpoons (32a)$ und $(30c) \rightleftharpoons (31c)$ lagen die Grignardverbindungen (32a) bzw. (31c) zu über 99,9% vor. Ihr jeweiliges Carbanionensignal im NMR-Spektrum konnte deshalb als Maß für die entstandene Menge an Grignardverbindung betrachtet werden.

Die im Vinylbereich des Spektrums noch vorhandenen Signale wurden im Gleichgewicht a durch die Disproportionierungsprodukte (106)/(107) und durch die Grignardverbindung (32a) hervorgerufen; im Gleichgewicht c dagegen waren hierfür ausschließlich die Disproportionierungsprodukte (89)/(90) verantwortlich. Alle diese Moleküle, (106)/(107)/(32a) - (89)/(90), besaßen jeweils ein Vinylproton (=CH-).

Damit erhielt man die Grignardausbeute, bezogen auf die eingesetzte Halogenidmenge, aus den Integrationswerten dieser Protonensignale im NMR-Spektrum:

$$\frac{1/2 [\alpha\text{-CH}_2]_{(A)} \times 100}{[=\text{CH}]_{(B)} + 1/2 [\alpha\text{-CH}_2]_{(C)}} \quad (\%)$$

(A) = (32a), (B) = (106)/(107)/(32a), (C) = - .

(A) = (31c), (B) = (89)/(90), (C) = (31c).

8.11. Bestimmung der Konzentration der Grignardverbindung (30)/(31)/(32)

Da die eingesetzte Menge an Halogenid pro Lösungsmittelmenge (Mol/l) bekannt war, konnte man mit Hilfe der Ausbeute an Grignardverbindung (s. vorgehendes Kapitel) deren Konzentration pro Lösungsmittelmenge angeben, z. B.:

$$\begin{aligned} &\text{Ausbeute (31c) (\%)} \times \text{Konzentration (53)/(54)}[\text{X=Cl}] \text{ (Mol/l)} \\ &= \text{Konzentration (31c) (Mol/l Lösungsmittel)} \end{aligned}$$

8.12. Quantitative gaschromatographische Untersuchungen

Gewöhnlich wurden 10 ml der zu untersuchenden Grignardlösung dem Vorratskolben mit Hilfe einer Fortuna-Pipette entnommen und auf fein zerstoßenes Trockeneis gegeben. In einigen Fällen gab man umgekehrt das zerkleinerte Trockeneis direkt in den auf ca. -50° gekühlten Kolben. Beide Methoden erbrachten vergleichsweise nahezu die gleichen Umlagerungsergebnisse.

Nach dem Auftauen wurden 5 ml Diäthyläther und 5 ml Wasser dazugegeben, so daß sich der Bodensatz auflöste. Die von der wäßrigen Lösung abgetrennte ätherische Phase wurde zweimal mit zehnprozentiger Sodalösung extrahiert; nur die Neutralprodukte blieben zurück, die Salze der Carbonsäuren waren damit abgetrennt. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 20 ml Diäthyläther überschichtet und unter Rühren vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH 0-1). Nach dem Sättigen mit Natriumchlorid wurde die ätherische Phase entfernt und die wäßrige fünfmal mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen wurden mit 10 ml einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, so daß die darin gelösten Carbonsäuren quantitativ verestert wurden.

Nach ca. fünfzehn- bis zwanzigstündigem Stehen bei Raumtemperatur und unter Fernhalten von Sonnenlicht wurde das Lösungsmittel zusammen mit überschüssigem Diazomethan vorsichtig über eine kleine Vigreuxkolonne abdestilliert, wobei die Badtemperatur allmählich von 40° auf 80° anstieg. Der Rückstand, ca. 0,5-1,5 ml, enthielt die Carbonsäureester neben Spuren von Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Neutralprodukten.

Ihre quantitative gaschromatographische Analyse wurde unter folgenden Gerätebedingungen durchgeführt:

Gerät	F&M 810	Hewlett Packard 5750 G
Temp. Inj.	180°	200°
Temp. Det. (FID)	210°	215°
Range	10 ²	10 ³
Attenuation	8	1
Temp. oven	80°	90°
Strömung jeweils 25 ml N ₂ /Min.		

Integrator	Hewlett Packard 3370 A
noise supression	3
up slope	0,1 mV/Min.
down slope	0,03 mV/Min.

Jede Probe wurde fünf- bis zehnmal eingespritzt. Die für die jeweiligen Ester (76)/(77)/(78) ausgedruckten Zählraten wurden addiert (=100%) und der jeweilige prozentuale Esteranteil ausgerechnet. Dabei wurden die Messungen um so ungenauer, je geringer der Anteil eines Esters wurde. Dies soll an zwei Meßergebnissen des Gleichgewichtes (30c) $\rightleftharpoons$ (31c) veranschaulicht werden:

(76c): $3,31 \pm 0,36\%$ ($s=0,158$, $P=95\%$, $n=9$),
 $0,148 \pm 0,039\%$ ($s=0,015$, $P=95\%$, $n=6$),
 s = Standardabweichung
 P = statistische Sicherheit
 n = Anzahl der wiederholten Messungen

Wie man hieraus erkennt, konnten die Werte im ersten Fall um ca. 10% vom Mittelwert abweichen; im zweiten Beispiel war die mögliche Abweichung auf ca. 30% angestiegen. Lag der Anteil des einen Esters unter 0,1%, so konnten die Meßwerte um etwa 50-100% vom Mittelwert abweichen.

8.13. Identifizierung der Ester (76a), (78a), (76c), (77c)

Diese Carbonsäureester wurden direkt durch die NMR-Spektren der Estergemische, die man zur quantitativen gaschromatographischen Analyse hergestellt hatte, eindeutig identifiziert. Zunächst wurden (Durchführung s. Kapitel 8.8.) die entsprechenden Grignardverbindungen hergestellt.

(30a)/(32a):

Ansatz 1,2 g (10 mMol) 2-Chlor-2-methyl-4-penten (73), 10 ml absolutes Tetrahydrofuran, 1 g (42 mGrammatom) Magnesiumspäne. Ausbeute 35-40% d. Th..

(30c)/(31c):

Ansatz 14,6 g (100 mMol) 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-4-penten (54)[X=Cl], 100 ml absolutes Tetrahydrofuran, 10 g (420 mGrammatom) Magnesiumspäne. Ausbeute 5-8% d. Th..

Aus den Grignardverbindungen erhielt man (Durchführung s. Kapitel 8.12.) die Carbonsäuremethylester. Da diese nur in sehr geringer Menge hergestellt wurden, untersuchte man die Rohprodukte ohne weitere Reinigung.

(76a)¹⁰³⁾:

Der erste Ansatz wurde sofort nach der Darstellung der Grignardverbindung (30a) in den Ester (76a) übergeführt. Ausbeute 250-400 mg (76a) (Rohprodukt, gaschromatographische Reinheit ca. 95%), entspricht 50-70% d. Th., bezogen auf die Grignardverbindung (30a).

NMR (CCl₄) (76a) s. Abb. 8.8.

τ = 4,05-4,62 (m, Vinyl-CH, 1H);
= 4,90-5,20 (m, Vinyl-CH₂, 2H);
= 6,43 (s, OCH₃, 3H);
= 7,80 (d, J = 7 Hz, Allyl-H, 2H);
= 8,90 (s, CH₃, 6H).

(78a)¹⁰⁷⁾:

Die im ersten Ansatz erhaltene Lösung der Grignardverbindung (30a) wurde in einem abgeschmolzenen Bombenrohr 100 Stunden bei 80° erhitzt. Die nun vorhandene Grignardverbindung (32a) wurde in den Ester (78a) übergeführt. Ausbeute wie (76a), Rohprodukt, gaschromatographische Reinheit ca. 95%.

NMR (CCl_4) (78a) s. Abb. 8.9.

- $\tau = 3,92-4,38$ (m, Vinyl-CH, 1H);
- $= 4,95-5,30$ (m, Vinyl- CH_2 , 2H);
- $= 6,47$ (s, OCH_3 , 3H);
- $= 7,80$ (s, CH_2 , 2H);
- $= 8,92$ (s, CH_3 , 6H).

(76c):

Der zweite Ansatz (s. S. 95 oben) wurde sofort nach der Darstellung der Grignardverbindung (30c) in den Ester (76c) übergeführt. Da neben (76c) aus der ebenfalls vorhandenen Grignardverbindung (31c) eine größere Menge an (77c) entstanden war, wurde diese Estermischung (76c)/(77c) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (s. Kapitel 8.15.) getrennt. Ausbeute 0,5-0,8g(76c)/(77c)=1:1, entspricht 50-70% d. Th., bezogen auf die Grignardverbindungen (30c)/(31c).

NMR (CCl_4) (76c) s. Abb. 8.10.

- $\tau = 4,95-5,40$ (m, Vinyl- CH_2 , 2H);
- $= 6,51; 6,53$ (2s, OCH_3 , 3H);
- $= 8,86; 8,99; 9,08; 9,16$ (4s, CH_3 , 4 x 3H).

NMR (CCl_4) (77c) s. Abb. 8.11.

- $\tau = 6,46$ (s, OCH_3 , 3H);
- $= 7,88$ (d, $J = 7,5$ Hz, CH_2 , 2H);
- $= 8,96; 9,11$ (2s, CH_3 , 2 x 6H);
- $= 9,51$ (t, $J = 7,5$ Hz, Cyclopropan-H, 1H).

(77c):

Die im zweiten Ansatz erhaltene Lösung der Grignardverbindungen (30c)/(31c) wurde ca. 6 Stunden am Rückfluß erhitzt, so daß fast ausschließlich die stabilere (31c) vorlag. Diese Grignardverbindung (31c) wurde in den Ester (77c) übergeführt. Ausbeute 0,4-1 g (77c), entspricht 50-70% d. Th., bezogen auf die Grignardverbindung (31c).

NMR (77c) s. oben bei (76c)/(77c).

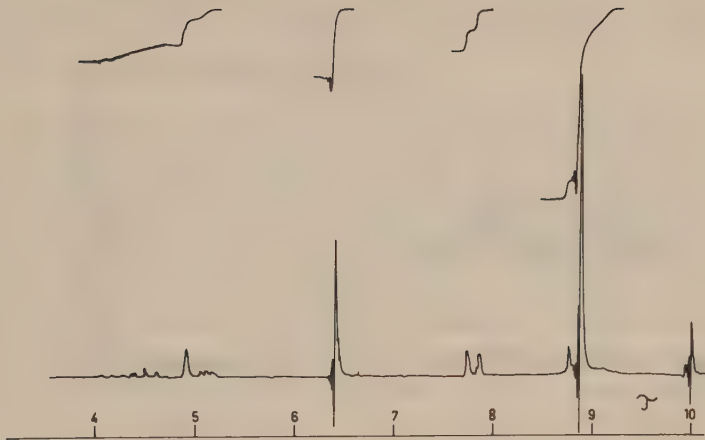


Abb. 8.8.: NMR-Spektrum des 2,2-Dimethyl-4-pentensäuremethylesters (76a).

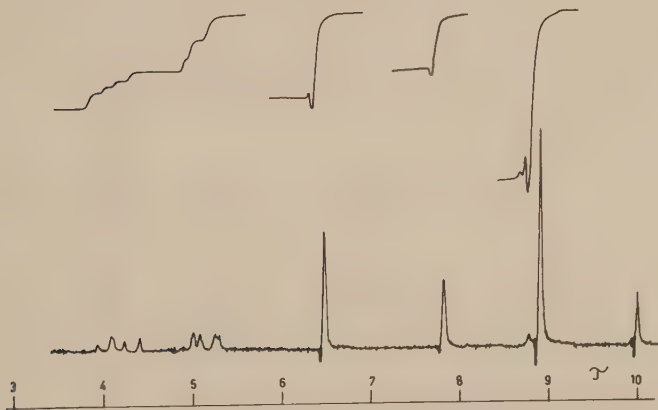


Abb. 8.9.: NMR-Spektrum des 3,3-Dimethyl-4-pentensäuremethylesters (78a).

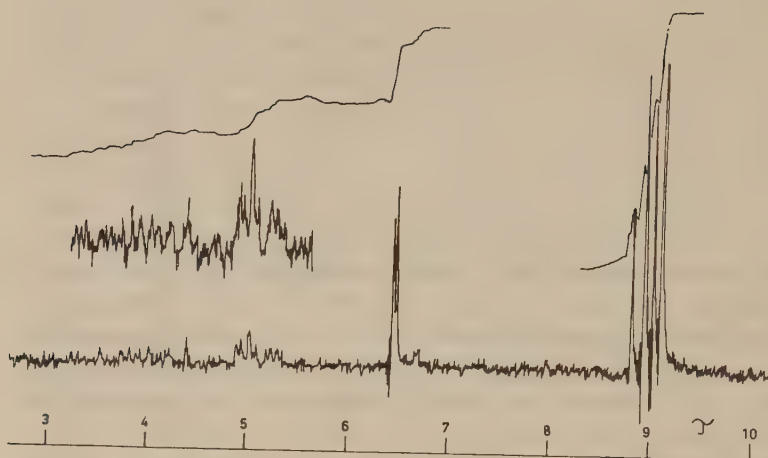


Abb. 8.10.: NMR-Spektrum des 2,2,3,3-Tetramethyl-4-pentensäuremethylesters (76c).

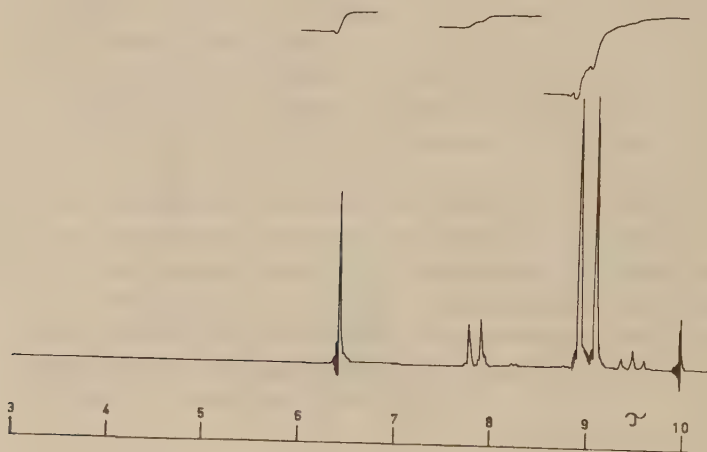


Abb. 8.11.: NMR-Spektrum des 2',2',3',3'-Tetramethylcyclopropylacetic säuremethylesters (77c).

8.14. 2',2'-Dimethylcyclopropylelessigsäuremethylester (77a)

8.14.1. 4-Methyl-2-pentensäure (81)¹⁰⁴⁾

Zu einer gerührten Lösung von 137 g (1,32 Mol) Malonsäure (79) in 275 g absolutem Pyridin wurden bei 0° 122 g (1,7 Mol) Isobutyraldehyd (80) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 14 Stunden am Rückfluß erhitzt, anschließend auf Eis gegossen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nachdem man die wäßrige Phase mit Diäthyläther extrahiert hatte, wurden die vereinigten ätherischen Phasen mit wenig gesättigter Bicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im schwachen Vakuum abgezogen und der Rückstand über eine kleine Vigreuxkolonne destilliert.

Sdp.₁₀ 99°-102°; Lit.¹⁰⁴⁾: Sdp.₁₀ 104°.

Ausbeute 55,7 g (0,49 Mol) reine Säure, entspricht 37% d. Th.; Lit.¹⁰⁴⁾: 66% d. Th..

NMR (CCl₄) (81)

- $\tau = -1,74$ (s, CO₂H, 1H);
- = 2,82-3,20 (m, α -Vinyl-CH, 1H);
- = 4,32 (d, J = 15 Hz, β -Vinyl-CH, 1H);
- = 7,25-8,00 (m, Allyl-H, 1H);
- = 8,94 (d, J = 6 Hz, CH₃, 6H).

8.14.2. 4-Methyl-3-pentensäure (82)¹⁰⁴⁾

20 g (176 mMol) 4-Methyl-2-pentensäure (81) wurden in einer Lösung aus 120 g (2,14 Mol) Kaliumhydroxid in 250 ml Wasser 15 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und die Carbonsäure (82) in Diäthyläther aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde nun angesäuert und mit Diäthyläther gründlich extra-

hiert. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Spiegelkolonne abdestilliert und das Rohprodukt über eine kleine Vigreuxkolonne fraktioniert.

Sdp.₁₀ 96°-99°; Lit.¹⁰⁴⁾: Sdp.₁₀ 99°-100°.

Ausbeute 7,7 g (67,5 mMol) Carbonsäure (82) in 85- bis 90-prozentiger Reinheit (Restanteil: nicht umgelagerte Carbonsäure (81)); entspricht 38,4% d. Th.; Lit.¹⁰⁴⁾: 75% d. Th..

NMR s. Spektrum des Methylesters (83), 8.14.3.

8.14.3. 4-Methyl-3-pentensäuremethylester (83)

Die Carbonsäure (82) wurde mit überschüssigem Diazomethan in ätherischer Lösung in ihren Methylester (83) überführt. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Diazomethan abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wurde zur Weiterreaktion verwendet.

NMR (CCl₄) (83)

τ = 4,80 (t, J = 7 Hz, Vinyl-CH, 1H);

= 6,33 (s, OCH₃, 3H);

= 6,97 (d, J = 7 Hz, Allyl-H, 2H);

= 8,26; 8,37 (2s, CH₃, 2 x 3H).

8.14.4. 2',2'-Dimethylcyclopropylelessigsäuremethylester (77a)^{105,1}

Durchführung wie 8.6.2. Die Simmons-Smith-Reaktion wurde hier nur einmal durchgeführt.

Ansatz 6,5 g (0,1 Grammatom) Zinkstaub und 1,1 g (8 mMol) Kupfer-II-chlorid in 20 ml absolutem Diäthyläther, 5 g (39 mMol) 4-Methyl-3-pentensäuremethylester (83), 14 g (52 mMol) Methylenjodid.

Ausbeute 3,4 g (24 mMol) Ester (77a) in ca. 70-prozentiger Reinheit, Rohprodukt; entspricht 62% d. Th.

Der Ester (77a) wurde mit Hilfe der präparativen Gaschro-

matographie rein dargestellt.

NMR (CCl_4) (77a)¹⁰⁶⁾ s. Abb. 8.12.

$\tau = 6,61$ (s, OCH_3 , 3H);

= 7,75 (d, $J = 7$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$, 2H);

= 8,92; 8,95 (2s, CH_3 , 2 x 3H);

= 9,30-10,05 (m, Cyclopropan-H, 3H).

8.15. Reinigung von Substanzen mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie

Gerät und Säule s. unter "Allgemeines" S. 73.

Gerätebedingungen:

Dosierdruck 3 kp/cm^2 entsprechend 200 ml $\text{N}_2/\text{Min.}$, Einlaß 200° , Auslaß 180° , Säule 90° . Nach jedem Trennungsvorgang wurden die Säulen bei 120° ausgeheizt. Die Kühlfallen wurden mit einem Aceton-Trockeneis-Gemisch gekühlt.

Es wurden jeweils drei- bis fünfmal 0,75 ml des zu trennenden Substanzgemisches eingespritzt. Die Kühlfallen, mit Ausnahme der Nullfalle, hatte man vor dem Beginn des ersten Trennungsvorgangs mit jeweils 0,7 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff gefüllt. Die getrennten, in CCl_4 gelösten Substanzen wurden mit Hilfe einer Gasspritze den Kühlfallen entnommen. Nach der Überprüfung ihrer Reinheit am analytischen Gaschromatographen wurden sie NMR-spektroskopisch vermessen.

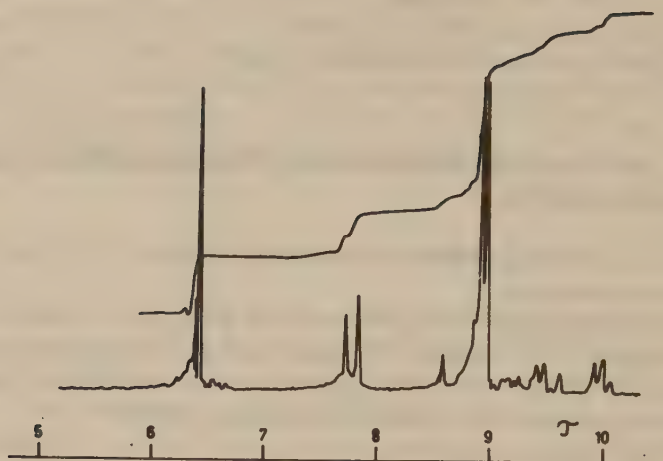


Abb. 8.12.: NMR-Spektrum des 2',2'-Dimethylcyclopropyl-
essigsäuremethylesters (77a).

Literaturverzeichnis

- 1) Einzelheiten dieser Umlagerungen sind in verschiedenen, zusammenfassenden Artikeln veröffentlicht worden. Dort finden sich weitere Literaturhinweise:
- 1a) M.Hanack und H.-J.Schneider, Fortschr.chem.Forsch. 8, 554 (1967)
- 1b) M.Hanack und H.-J.Schneider, Angew.Chem. 1967, 709; Angew. Chem., internat.Edit. 6, 666 (1967).
- 2) Zusammenfassende Übersichtsartikel zu diesem Thema:
- 2a) H.J.Richey, Jr., in G.A.Olah und P. von R.Schleyer, "Carbonium Ions", Vol.3, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 2b) K.B.Wiberg und A.J.Ashe, ebenda.
- 2c) G.A.Olah, Angew.Chem. 85, 183 (1973).
- 3) In folgender Veröffentlichung findet man 39 Literaturhinweise zu diesem Thema: C.D.Poulter und S.Winstein, J.Amer. chem.Soc. 94, 2297 (1972).
- 4a) C.U.Pittmann, Jr., und G.A.Olah, J.Amer.chem.Soc. 87, 2998 (1965).
- 4b) C.U.Pittmann, Jr., und G.A.Olah, J.Amer.chem.Soc. 87, 5123 (1965).
- 5) N.C.Deno, J.S.Liu, J.O.Turner, D.N.Lincoln und R.E.Fruit, Jr., J.Amer.chem.Soc. 87, 3000 (1965).
- 6) N.C.Deno, H.G.Richey, Jr., J.S.Liu, D.N.Lincoln und J.O. Turner, J.Amer.chem.Soc. 87, 4533 (1965).
- 7a) R.Hoffmann, J.Chem.Phys. 40, 2480 (1964).
- 7b) R.Hoffmann, Tetrahedron Letters (London) 1965, 3819.
- 8a) S.Borčič, M.Nikoletić und D.E.Sunko, J.Amer.chem.Soc. 84, 1615 (1962).
- 8b) M.Nikoletić, S.Borčič und D.E.Sunko, Proc.Natl.Acad.Sci. U.S. 52, 893 (1964).
- 8c) M.Nikoletić, S.Borčič und D.E.Sunko Tetrahedron (London) 23, 649 (1967).
- 9) E.F.Cox, M.C.Caserio, M.S.Silver und J.D.Roberts, J.Amer. chem.Soc. 83, 2719 (1961).
- 10) J.D.Roberts und R.H.Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 2509 (1951).

- 11) J.D.Roberts und R.H.Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 3542 (1951).
- 12) R.H.Mazur, W.N.White, D.A.Semenov, C.C.Lee, M.S.Silver und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 81, 4390 (1959).
- 13) M.C.Caserio, W.H.Graham und J.D.Roberts, Tetrahedron (London) 11, 171 (1960).
- 14) E.Renk und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 878 (1961).
- 15) M.S.Silver, M.C.Caserio, H.E.Rice und J.D.Roberts, J. Amer.chem.Soc. 83, 3671 (1961).
- 16) K.L.Servis und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 86, 3773 (1964).
- 17) K.L.Servis und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87, 1331 (1965).
- 18) G.A.Olah, C.L.Jeuell, D.P.Kelly und R.D.Porter, J.Amer. chem.Soc. 94, 146 (1972).
- 19a) L.K.Montgomery und J.W.Matt, J.Amer.chem.Soc. 89, 934, 3050, 6556 (1967).
- 19b) L.K.Montgomery, J.W.Matt und J.R.Webster, J.Amer.chem. Soc. 89, 923 (1967).
- 20) T.A.Halgren, M.E.H.Howden, M.E.Medof und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 89, 3051 (1967).
- 21) E.Renk, P.R.Shafer, W.H.Graham, R.H.Mazur und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 1987 (1961).
- 22a) Zur Chlorierung von Methylcyclopropan in der flüssigen Phase siehe H.C.Brown und M.Borkowski, J.Amer.chem.Soc. 74, 1894 (1952).
- 22b) Vergleiche auch C.Walling und P.S.Fredricks, J.Amer.chem. Soc. 84, 3326 (1962).
- 23) M.E.H.Howden und J.D.Roberts, Tetrahedron (London) 19, Suppl.2, 403 (1963).
- 24) D.J.Patel, C.L.Hamilton und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87, 5144 (1965).
- 25) D.J.Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Kapitel 6, Academic Press, London-New York 1965.
- 26) M.S.Silver, P.R.Shafer, J.E.Nordlander, C.Rüchardt und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 82, 2646 (1960).

- 27) M.E.H.Howden, A.Maercker, J.Burdon und J.D.Roberts, J. Amer.chem.Soc. 88, 1732 (1966).
- 28) A.Maercker und K.Weber, Liebigs Ann.Chem. 756, 20 (1972).
- 29) A.Maercker und R.Geuß, Angew.Chem. 82, 938 (1970); Angew. Chem., internat.Edit. 2, 909 (1970).
- 30) A.Maercker und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 88, 1742 (1966).
- 31) H.G.Richey, Jr., und W.C.Kossa, Jr., Tetrahedron Letters (London) 1969, 2313.
- 32) M.Santelli und M.Bertrand, C.R.hebd.Séances Acad.Sci.(C) 271, 757 (1970).
- 33) A.Maercker, Angew.Chem. 79, 576 (1967); Angew.Chem., internat.Edit. 6, 557 (1967).
- 34) W.Hückel, "Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie", 9.Auflage, 1.Band, S.77, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1961.
- 35) C.A.Coulson, "Die chemische Bindung", S.203, S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1969.
- 36) W.Ruske, "Einführung in die organische Chemie", Kapitel 5.1., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 37) M.Hanack, "Conformation Theory", S.12, Academic Press, London-New York 1965.
- 38) J.D.Cox und G.Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", 1.Auflage, Academic Press, London-New York 1970.
- 39) Übersichtsartikel zu diesem Thema:
- 39a) J.W.Baker, "Tautomerism", Kapitel 10, D.van Nostrand Company, Princeton, N.J., 1934; bzw. S.179, Rutledge, London 1934.
- 39b) C.K.Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", S.537, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- 39c) E.L.Eliel in M.S.Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry", S.117, J.Wiley and Sons, Inc., New York 1956; G.S.Hammond, ebenda, S.460.
- 40a) R.M.Beasley, C.K.Ingold und J.F.Thorpe, J.chem.Soc. (London) 107, 1080 (1915).
- 40b) C.K.Ingold, ebenda 119, 305, 951 (1921).

- 40c) G.A.R.Kon, A.Stevenson und J.F.Thorpe, ebenda 121, 650 (1922).
- 41) L.E.Sutton, "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Spec.Publ.No.11, The Chemical Society, London 1958.
- 42) H.P.Lemaire und R.L.Livingston, Acta Cryst. 5, 817 (1952).
- 43) P.Friedmann und P.Allen, J.org.Chemistry 30, 780 (1965).
- 44) Eine Übersicht über die Veröffentlichungen von Thorpe und Ingold findet man auch bei F.G.Bordwell, C.E.Osborne und R.D.Chapman, J.Amer.chem.Soc. 81, 2698 (1959).
- 45) T.C.Bruice und U.K.Pandit, J.Amer.chem.Soc. 82, 5858 (1960).
- 46) N.L.Allinger und V.Zalkow, J.org.Chemistry 25, 701 (1960).
- 47) J.-M. André, M.-C.André und G.Leroy, Bull.Soc.Chim.Belges 80, 265 (1971).
- 48) W.D.Good, J.Chem.Thermodyn. 3, 539 (1971).
- 49) Ph.Miginiac und B.Cousseran, J.organometal.Chem. 28, C5 (1971).
- 50) J.E.Nordlander, W.G.Young und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 494 (1961).
- 51) E.A.Hill, H.G.Richey und T.C.Rees, J.org.Chemistry 28, 2161 (1963).
- 52) A.P.Meshcheryakov und J.E.Dolgii, Izvest,Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.Khim.Nauk 1960, 931; C.A. 54, 24 436d (1960).
- 53) P.S.Wharton und T.I.Bair, J.org.Chemistry 87, 1681 (1965).
- 54) J.S.Meek und J.W.Rowe, J.Amer.chem.Soc. 77, 6675 (1955).
- 55) M.Julia, S.Julia und J.Amaudric du Chaffaut, Bull.Soc. chim.France 1960, 1735.
- 56a) H.M.Walborsky und L.Plonsker, J.Amer.chem.Soc. 83, 2138 (1961).
- 56b) H.M.Walborsky und J.F.Pendleton, ebenda 82, 1405 (1960).
- 56c) H.M.Walborsky und F.M.Hornyak, ebenda 77, 6396 (1955).
- 57) M.Hanack und H.Eggensperger, Chem.Ber. 96, 1259 (1963).
- 58) J.F.Lane, J.D.Roberts und W.G.Young, J.Amer.chem.Soc. 66, 543 (1944).
- 59) J.D.Roberts und W.G.Young, J.Amer.chem.Soc. 67, 148 (1945).
- 60a) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4.Auflage, Bd.V/4, S.390, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

- 60b) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4.Auflage, Bd.V/3, S.899, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.
- 61) T.Nishida, A.Arai und I.Ichikizaki, Bull.Chem.Soc. Japan 35, 572 (1962).
- 62) O.Wallach, Liebigs Ann.Chem. 360, 82 (1908).
- 63) P.Bruylants und A.Dewael, Bull.Acad.Roy.Belg., Cl.Sci. (5) 14, 140 (1928); C.A. 1928 I, 2708.
- 64) Organikum, 6.Auflage, S.483, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967
- 65) W.G.Young und I.D.Webb, J.Amer.chem.Soc. 73, 780 (1951).
- 66) R.J.Rawson und I.F.Harrison, J.org.Chemistry 35, 2057 (1970).
- 67) Org.Syntheses 36, 61 (1956).
- 68) R.G.R.Bacon und E.H.Farmer, J.chem.Soc. (London) 1937, 1065.
- 69) J.Colonge und P.Garnier, Bull.Soc.chim.France 1948, 436.
- 70) G.Fraenkel, D.G.Adams und J.Williams, Tetrahedron Letters (London) 1963, 767.
- 71) H.Gilman und F.Schulze, J.Amer.chem.Soc. 47, 2002 (1925).
- 72) R.A.Sheldon und J.K.Kochi, J.Amer.chem.Soc. 92, 4395 (1970).
- 73) M.S.Kharasch und O.Reinmuth "Grignard Reactions of Non-metallic Substances", Prentice-Hall, Inc., New York 1954.
- 74) loc.cit., 73) S.32 (Tabelle II-VII).
- 75) loc.cit., 73) S.19.
- 76) loc.cit., 73) S.27.
- 77) loc.cit., 73) S.22 (Tabelle II-V)
- 78) E.C.Ashby und F.Walker, J.organometal.Chem. 7, P17 (1967). (Untersuchungen in Diäthyläther).
- 79) M.B.Smith und W.E.Becker, Tetrahedron (London) 23, 4215 (1967). (Untersuchungen in THF).
- 80) E.C.Ashby und W.E.Becker, J.Amer.chem.Soc. 85, 118 (1963).
- 81) R.M.Salinger und H.S.Mosher, J.Amer.chem.Soc. 86, 1782 (1964).
- 82a) M.B.Smith und W.E.Becker, Tetrahedron Letters (London) 1965, 3843.
- 82b) M.B.Smith und W.E.Becker, Tetrahedron (London) 22, 3027 (1966).
- 83) B.J.Wakefield, Organometal.chem.Rev. 1, 131 (1966).

- 84) E.C.Ashby, Quart.Rev., Chem.Soc., 21, 259 (1967).
- 85) F.Walker und E.C.Ashby, J.Amer.chem.Soc. 91, 3845 (1969).
- 86) G.E.Parris und E.C.Ashby, J.Amer.chem.Soc. 93, 1206 (1971).
- 87) E.C.Ashby, Bull.Soc.chim.France 1972, 2133.
- 88) J.P.Oliver, J.B.Smart und M.T.Emerson, J.Amer.chem.Soc. 88, 4101 (1966).
- 89) T.Holm, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3329.
- 90) W.Slough und A.R.Ubbelohde, J.chem.Soc. (London) 1955, 108.
- 91) H.O.House, R.A.Latham und G.M.Whitesides, J.org.Chemistry 32, 2481 (1967).
- 92) E.A.Hill und J.A.Davidson, J.Amer.chem.Soc. 86, 4663 (1964).
- 93) R.E.Dessy und G.S.Handler, J.Amer.chem.Soc. 80, 5824 (1958).
- 94) A.D.Vreugdenhil und C.Blomberg, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 84, 39 (1965).
- 95) D.O.Cowan, J.Hsu und J.D.Roberts, J.org.Chemistry 29, 3688 (1964).
- 96) S.Hayes, Bull.Soc.chim.France 1963, 1404.
- 97) D.F.Evans und J.P.Maher, J.chem.Soc. (London) 1962, 5125.
- 98) E.C.Ashby, F.W.Walker und H.M.Neumann, Chem.Commun. 330 (1970).
- 99) A.D.Petrov, M.A.Cheltsova und E.A.Chernyshev, Bull.Acad. Sci. USSR., Div.Chem.Sci., No.6, 1087 (1952).
- 100) loc.cit., 73) S.130, 1060.
- 101) W.G.Young, A.N.Prater und S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 55, 4908 (1933).
- 102) G.Hesse, Chromatographisches Praktikum, 1.Auflage, S.55, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1968.
- 103) M. und A.Saizew, Liebigs Ann.Chem. 185, 155 (1877).
- 104) A.A.Goldberg und R.P.Linstead, J.chem.Soc. (London) 1928, 2343.
- 105) W.C.Agosta, A.B.Smith, A.S.Kende, R.G.Eilermann und J. Benham, Tetrahedron Letters (London) 1969, 4517.
- 106) J.W.Wilson und V.S.Stubblefield, J.Amer.chem.Soc. 90, 3423 (1968).
- 107) A.Courtot, Bull.Soc.chim.France 35, 121 (1906).

L e b e n s l a u f

Paul G ü t h l e i n

geboren am 12.8.1943 in Bamberg, verheiratet
seit 4.1.1971.

Eltern Josef Güthlein, Friseurmeister, und
Karolina Güthlein, geborene Stiegelschmitt.

September 1949 - Juli 1954 Volksschule in Bamberg.

September 1954 - Juli 1963 Oberrealschule in Bamberg,
17.7.1963 Reifezeugnis.

Wintersemester 1963/64 Studium der Rechtswissenschaft
an der Freien Universität Berlin.

Sommersemester 1964 - Sommersemester 1967 Studium
der Chemie an der Freien Universität Berlin;
11.5.1967 Vordiplom.

Wintersemester 1967/68 - Sommersemester 1970 Studium
der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg;

30.1.1970 Mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-
Hauptprüfung.

Von Februar 1970 - September 1970 Diplomarbeit
unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. A.
Maercker.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990